Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

А.А. ПУПЫШЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ

Учебное электронное текстовое издание
Подготовлено кафедрой «Физико-химические методы анализа»

Методические указания к лабораторным практикумам для студентов дневной формы обучения физико-технического факультета специализации 250912 («Аналитический контроль в технологии материалов новой техники») специальности 240601 («Химическая технология материалов современной энергетики»).

Методические указания содержат сведения о методе термодинамического моделирования и о многоцелевых программных комплексах АСТРА.4 и HSC, предназначенных для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных систем. Приведены правила пользования программными комплексами и общие рекомендации по применению метода термодинамического моделирования. Рассмотрены конкретные примеры использования метода термодинамического моделирования для изучения термохимических процессов в источниках атомизации, ионизации и возбуждения спектров.

© ГОУ ВПО УГТУ–УПИ,

Екатеринбург
2007

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование (ТДМ) термохимических процессов заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Использование ТДМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать состав и свойства сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений [1, 2]. Это дает возможность эффективно изучать термохимические процессы в существующих высокотемпературных установках и оптимизировать условия их проведения, прогнозировать результаты высокотемпературных взаимодействий, резко сокращать сроки и снижать стоимость исследований, успешно систематизировать теоретическую и экспериментальную информацию, проводить более результативное обучение студентов и специалистов.

Расчет термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) осуществляется путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ q. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики [3]:

1. Из всех допустимых значений молей M_q индивидуальных веществ в термодинамической системе те из них, которые минимизируют термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям;

2. Из всех допустимых значений энергии U_i, вносимой каждым независимым компонентом (атомом), те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям.

Составными частями системы являются все возможные и существующие вещества в различных агрегатных состояниях, образующиеся из элементов, включенных в состав изучаемой системы. Компонентами термодинамической системы называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы. Число компонентов равняется числу веществ, присутствующих в системе, минус число связывающих эти вещества независимых реакций.

При ТДМ конденсированными индивидуальными веществами принимаются соединения с кратным числом образующих их атомов. Вещества с дробными стехиометрическими коэффициентами считаются растворами. В состав конденсированных фаз входят соединения в твердом (кристаллическом или аморфном) и жидком состояниях. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются различающимися составными веществами. Составными частями газовой фазы являются молекулы, радикалы, атомы, ионы и электронный газ.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объем V, энтропия S, внутренняя энергия U, энтальпия H, энергия Гельмгольца F ($F = U - T \cdot S$), энергия Гиббса G ($G = H - T \cdot S$); интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление P, термодинамическая температура T, концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Для того, чтобы представить в явном виде любую термодинамическую систему следует задать два независимых параметра из числа V, S, U, H, P, T, F, G и полный исходный химический состав системы. При этом каждая пара

независимых параметров будет определять характеристическую функцию – «функцию состояния термодинамической системы соответствующих термодинамических параметров, характеризующуюся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы».

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум ее характеристической функции. При независимых параметрах P и T характеристической функцией является свободная энергия Гиббса G, а минимум этой энергии системы (G_{min}) является критерием достижения равновесного состояния; при параметрах U и V для изолированной системы характеристической функцией является энтропия S, а максимум энтропии системы S_{max} является критерием достижения равновесного состояния.

Одними из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, являются программные комплексы АСТРА.4 [1, 2] и HSC [4].

1. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС АСТРА.4

При создании алгоритма расчета в данном программном комплексе приняты следующие допущения математической модели [1, 2]:

- рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой;
- анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), отделенных видимыми границами;
- присутствие газовой фазы в системе обязательно;
- все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы;

- газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;

- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твердых) фазах отсутствует; конденсированные вещества могут отсутствовать;

- конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающие фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов;

- индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами;

- вещества с одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений;

- объем конденсированных компонентов пренебрежимо мал.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси (M_q, моль/кг), температура T и давление P:

$$S = \sum_{i=1}^{K} [S_i^0 - R_0 \ln(R_0 T M_i / V)] M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^0 M_r + \sum_{N} \sum_{m=1}^{N_m} [S_m^0 - R_0 \ln(M_m / M_{Nm})] M_m \Rightarrow S_{\max},$$

где M_i, M_r, M_m, S_i^0, S_r^0, S_m^0 - число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (r) фазах и в растворе (m) соответственно; k, R, N - количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно; M_{Nm} - количество молей вещества в m-том конденсированном растворе; R_0 - универсальная газовая постоянная.

Удельный объем V, как и внутренняя энергия U при этом остаются независимыми переменными, так как условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:

$$\mathrm{d}V = 0 \text{ и } \mathrm{d}U = 0 \text{ или } V = \text{const и } U = \text{const.}$$

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U - \sum_{i=1}^{k} U_i M_i - \sum_{r=1}^{R} U_r M_r - \sum_{N} \sum_{m=1}^{N_m} U_{Nm} M_{Nm} = 0,$$

где U_i, U_r, U_{Nm} - полная внутренняя энергия индивидуальных веществ, отнесенная к одному молю и включающая в себя энтальпию образования

$$U = \int_{T_0}^{T} C_{V\varepsilon}\, \mathrm{d}T + \Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(T_0).$$

Здесь $\varepsilon = i, r, m$.

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_j + \sum_{i=1}^{K} \nu_{ji} M_i + \sum_{r=1}^{R} \nu_{jr} M_r + \sum_{N} \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{jNm} M_{Nm} = 0,$$

где b_j – мольное содержание j-го химического элемента в системе; ν_{ji}, ν_{jr}, ν_{jNm} – числа атомов j-го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда

$$\sum_{i=1}^{k} q_{\mathrm{e}i} M_i = 0,$$

где q_{ei} – кратность ионизации i-го компонента. Для электронного газа принимается, что $q_{ei} = -1$.

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов

$$PV - R_0 T \sum_{i=1}^{k} M_i = 0.$$

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей путем использования функции Лагранжа [1, 2]. Для вычислений используется метод Ньютона (метод последовательных приближений), который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Программный комплекс АСТРА.4 предусматривает следующие возможности:

- задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин: *P* (давление), *V* (удельный объем), *T* (температура), *S* (энтропия), *I* (энтальпия), *U* (внутренняя энергия);

- проведение расчета равновесного состояния термодинамической системы произвольного элементного состава;

- включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных;

- определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две ее характеристики (например: *P* и *T*; *V* и *T*; *I* и *P* и т.д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями - энтропией и энтальпией.

В программном комплексе АСТРА.4 предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО. База данных является составной частью программного комплекса. Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН [5], Национальном бюро стандартов США, опубликованные в ряде справочников, а также рассчитанные в Московском государственном техническом университете по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

Программный комплекс АСТРА.4 используется на электронных вычислительных машинах, совместимых с IBM PC, в среде операционной системы MS DOS. Диалог с пользователем организован на русском языке. Начальная установка программного комплекса осуществляется преподавателем.

2. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ КОМПЛЕКСОМ АСТРА.4

2.1. Вызов программного комплекса и его настройка перед проведением расчетов

Для вызова программного комплекса необходимо перейти в каталог **ASTRA** и исполнить команду **ASTRA.EXE**. На экране дисплея появится заставка с бегущей строкой: «АСТРА - многоцелевой программный комплекс для ...» и после нажатия любой клавиши клавиатуры начнется выполнение программы.

Первоначально автоматически проверяется присутствие в текущем каталоге файла **ASTRA.BAS** с базой данных. Если этот файл там отсутствует, то пользователю задается вопрос: «Где искать базу данных (путь/имя файла)?». Необходимо указать имя того файла, который содержит базу данных (если нужно, то и путь доступа к нему). Вопрос не снимается до тех пор, пока названный файл не будет обнаружен.

Затем появится вопрос: «Нужен вывод на печать?». Допустимыми утвердительными ответами здесь являются **Д**[а] и **Y**[es]. Нажатие любой другой клавиши, включая клавишу **Enter**, равносильно ответу «Нет». При желании получить документ с результатами расчетов пользователь должен привести в готовность печатающее устройство. Если в момент запроса оно будет не готово, то последует предложение сделать это и нажать любую клавишу. При отсутствии бумаги или связи с печатающим устройством дальнейшие попытки организовать вывод на печать будут прекращены. Установка режима вывода результатов производится только один раз при настройке программного комплекса и в дальнейшем не может быть изменена без выхода из программы.

Далее пользователю задается вопрос: «Источник ввода данных?» Одновременно высвечивается стандартный ответ «дисплей», который

предполагает, что ввод исходных данных будет производиться с клавиатуры и подготовленное на расчет задание после проведения вычислений не сохраняется. Для подтверждения этого способа ввода данных нужно нажать клавишу **Enter**. Для экономии времени рекомендуется ввод данных осуществлять из файла, где находятся заранее подготовленные (или часто используемые) и сохраняемые входные данные. В этом случае необходимо набрать имя этого файла и, если нужно, то и путь доступа к файлу. По окончании набора нажимается клавиша **Enter**.

Затем пользователю задается вопрос: «Вы хотите сохранить результаты?». Допустимыми утвердительными ответами на этот вопрос являются **Д**[а] и **Y**[es]. Нажатие любой другой клавиши, включая клавишу **Enter**, равносильно ответу «Нет». После получения утвердительного ответа последует вопрос: «Куда записать результаты (путь/имя файла)?» и одновременно появится имя **Astra.res**, которое предлагается использовать по умолчанию. С целью сохранения информации предыдущих расчетов следует вместо **Astra.res** адресовать результаты в другой файл с расширением **.res**. Для этого нужно набрать любое имя файла и нажать клавишу **Enter**. Далее следует вопрос: «Формат вывода (**1** - числовой или **2** - символьный)?». Если в качестве ответа написать **1**, то записываться в файл будут только числовые значения характеристик равновесия в той последовательности, как они выводятся на экран дисплея. Равновесный состав заноситься в файл не будет. При ответе **2** в дисковый файл будут выводиться входные данные и все те результаты, которые пользователь видит на экране дисплея. На этом настройка программного комплекса завершается и на экране дисплея раскрывается окно текстового редактора, в котором готовятся директивы к расчету, и формулируется условие задачи.

2.2. Подготовка входных данных

Входные данные к расчету подготавливаются в окне встроенного текстового редактора. Вид окна дисплея с внесенными с помощью текстового редактора директивами к расчету и описанием исходной термодинамической системы представлены в примере 2.1.

Пример 2.1

```
----------Директивы к расчету и описание системы----------
<PRFULL<ION>
P=0.1, T=2000,2200,2500,
(40%C1H4),(55%O2),(4.5%N2),(0.5%H2O);
----------------------------------------------------------------------------------------------
```

Если при настройке на расчет очередного варианта (разд. 2.1) предусмотрен ввод с клавиатуры дисплея, то это окно предварительно программно очищается. Входные данные создаются пользователем при этом заново, после чего они используются для расчетов и затем уничтожаются.

При вводе исходных данных из файла (разд. 2.1) в окно вызывается его содержимое. Переписанная информация в процессе подготовки входных данных может произвольным образом видоизменяться, и после окончания редактирования вновь записывается на диск под тем же именем, замещая старое содержимое файла. Если в качестве входного файла названо несуществующее имя, то такой файл создается заново и подготовленная в окне текстового редактора информация сохраняется.

После завершения подготовки входных данных для инициализации работы программного комплекса следует нажать клавишу **Esc**.

Окно текстового редактора содержит 12 строк по 78 позиций в каждой. Для отображения символов, внесенных из файла, используется светло-серый цвет на черном фоне. Символы, введенные с клавиатуры, высвечиваются с

повышенной яркостью. Нажатие любой из алфавитно-цифровых клавиш вызывает занесение соответствующего символа в позицию под курсором. Информация справа сдвигается, если только это не вызывает «выталкивания» за пределы окна какого-либо значащего символа. Клавиши-стрелки перемещают курсор. Нажатие клавиши **Ins** переводит текстовый редактор из режима вставки в режим замены. Повторное нажатие **Ins** восстанавливает режим вставки. Клавиши **Home** и **End** перемещают курсор соответственно в начало и в конец строки. Клавиша **Del** удаляет символ, находящийся в позиции курсора. В режиме вставки одновременно «подтягиваются» символы, расположенные справа.

Клавиша **<--- (Back Space)** работает так же, но удаляет символ, расположенный слева от курсора. Нажатие клавиши **Del**, когда справа от курсора нет ни одного символа и следующая строка пуста, вызывает удаление строки (все нижерасположенные строки поднимаются вверх). Нажатие клавиши **Enter** вызывает «разрыв» строки, в которой находится курсор. Символы, находящиеся слева от курсора остаются на старом месте, а остальные переносятся в начало вновь созданной строки. Такое построчное раздвигание текста возможно до тех пор, пока свободна нижняя (двенадцатая) строка.

2.3. Правила составления входных данных

Исходная информация для расчета состава и параметров равновесного состояния включает в себя данные трех типов:

- директивы к конкретному варианту расчета, которые определяют условия его проведения и служат для настройки программного комплекса;
- собственно исходные данные, задающие элементный состав рассматриваемой термодинамической системы и параметры, определяющие

условия ее равновесия. К числу исходных данных отнесены также списки индивидуальных веществ, устанавливающие качественный состав конденсированных растворов;

- термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях.

Все остальные параметры и константы, необходимые для организации итерационного процесса и вычисления термодинамических функций в равновесных условиях, определяются через взаимосвязанные величины или формируются непосредственно в программном комплексе. Отбор ожидаемых компонентов равновесного состава и задание для них начальных концентраций производится автоматически на основании информации из базы данных. Для исходных данных принят «свободный» формат и ключевой характер записи входных величин.

2.3.1. Директивы к расчету

Входная информация к каждому расчету начинается с директив, которые определяют специальные требования к вводу-выводу и служат для настройки алгоритма. Все директивы начинаются знаком « < », за которым следует не менее трех символов, определяющих действие директивы. **При записи директив строчные и прописные буквы равнозначны.** Список директив может занимать произвольное число строк и начинаться с любой позиции. Пробелы разрешены в любом месте. Замыкать список директив должен символ «> ». Исходные данные, следующие за ним, начинаются с новой строки.

Перечень допустимых исходных директив и параметров, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы, приведен в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Перечень допустимых директив, используемых в программном комплексе АСТРА.4

Дирек-тива	**Пояснение к директиве**
<InSi **<Inte**	Указание на то, что величины исходных данных задаются в системе СИ или в технической системе единиц.
<List	Указание на то, что массивы значений термодинамических параметров, заданных в исходных данных, необходимо рассматривать как списки величин
<Step	По этой директиве **второй** из задаваемых пользователем термодинамических параметров изменяется по закону арифметической прогрессии.
<PrSi **<Prte**	Вывод результатов вычислений параметров (общих характеристик равновесия) в единицах измерения СИ или в технической системе единиц.
<**Prfull** <**Prdom**	Вывод равновесных концентраций для всех компонентов термодинамической системы, участвовавших в расчете, или только для преобладающих (доминирующих) в рассматриваемых условиях, чье содержание в рабочем теле не меньше 0.000001 моль/кг.
<**Ion** <**Noion**	По первой директиве расчет производится с учетом возможности образования ионизированных компонентов, а по второй эта возможность исключается, даже если в базе данных присутствуют свойства ионов.
<**Incomp**	Организуется ввод с экрана дисплея (из файла исходных данных) части термодинамических свойств индивидуальных веществ в дополнение или взамен информации, хранящейся в базе данных.

Таблица 2.2

Параметры, характеризующие равновесие термодинамической системы

Пара-метр	Название параметра	Размерность в системе единиц	
		СИ	технической
P	Давление	МПа	кгс/см^2
T	Температура	К	К
V	Удельный объем	м/кг^3	м/кг^3
S	Энтропия	кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)
I	Энтальпия	кДж/кг	ккал/кг
U	Внутренняя энергия	кДж/кг	ккал/кг
M	Общее число молей компонентов	моль/кг	моль/кг
Cp	Удельная теплоемкость при постоянном давлении (замороженная)	кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)
k	k = Cp/Cv	1	1
Cp”	Удельная теплоемкость при постоянном давлении (равновесная)	кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)
k”	k” = Cp’ /Cv’	1	1
A	Равновесная скорость звука	м/с	м/с
MU	Коэффициент динамической вязкости	Н·с/м^2	кгс·с/м^2
LT	Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	ккал/(м·час·К)
LT”	Полный коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	ккал/(м·час·К)
MM	Средняя молярная масса	г/моль	г/моль
Cp.г	Удельная теплоемкость газовой фазы при постоянном давлении (замороженная)	кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)
Ck.г	k.г = Cpг /Cvг	1	1
MM.г	Средняя молярная масса газовой фазы	г/моль	г/моль
R.г	Газовая постоянная	кДж/(кг·К)	ккал/(кг·К)
Z	Массовая доля всех конденсированных фаз	1	1
Z1	Массовая доля раствора 1	1	1
Z2	Массовая доля раствора 2	1	1
Пл	Плотность исходной смеси	кг/м^3	кг/м^3
Bm	Окислительный потенциал	1	1

Директивы, обуславливающие вывод равновесного состава в различных размерностях, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Список директив, позволяющий вывести результаты расчетов равновесного состава разных фаз в различных размерностях

Директива	Компоненты		
	Газовой фазы	Отдельных конденсированных фаз	Конденсированных растворов
<PrM	моль/кг	моль/кг	моль/кг
<PrP	МПа или ата	массовые доли в рабочем теле	массовые доли в рабочем теле
<PrR	объемные доли	массовые доли в рабочем теле	массовые доли в рабочем теле
<PrC	$1/см^3$	$1/см^3$	$1/см^3$

На порядок расположения директив не накладывается ограничений. В случае одновременного использования взаимоисключающих директив (например, **<Noion<Ion>**), выполняется последняя директива (**<Ion**). Директивы **<InSi, <List, <PrSi, <Prdom, <Ion** и **<PrM** предполагаются по умолчанию и их можно не вводить в состав исходных данных. Программный комплекс допускает полное отсутствие директив во входных данных, включая замыкающий символ « **>** ».

При программном обнаружении ошибки среди директив обработка исходных данных прекращается и на экране дисплея в окне «Сообщения» исходных данных прекращается и на экране дисплея появляется информация о виде ошибки и содержимом строки, где находится ошибочная директива. Нажатие любой клавиши делает активным окно текстового редактора, и пользователь может исправить допущенную ошибку. Если первичный ввод данных производится не из файла, а с клавиатуры дисплея, то окно редактора очищается.

2.3.2. Исходная информация к расчету

При записи исходной информации строчные и прописные буквы равнозначны. Данные могут занимать произвольное число строк и начинаться с любой позиции. Пробелы разрешены в любом месте. Замыкать исходную информацию должен символ « **;** » (точка с запятой).

2.3.2.1. Термодинамические параметры, определяющие равновесное состояние системы

В качестве названий термодинамических параметров, определяющих условия равновесия исследуемой системы, применяются символы ***P***, ***T***, ***V***, ***S***, ***I*** и ***U***, которые используются для обозначения соответственно давления, температуры, удельного объема, энтропии, энтальпии и внутренней энергии. При задании значений термодинамических параметров за символом должен следовать знак « = », а после него через запятую указываются требуемые величины в форме целых чисел или **чисел с десятичной точкой** (пример 2.2). Нельзя использовать запись, когда для обозначения порядка числа применяются математические символы E, e или G. На каждое число отводится до 20 позиций; вслед за именем термодинамического параметра может быть указано до 10 его значений, разделенных запятыми.

Пример 2.2

Задание параметров, определяющих равновесие термодинамической системы с использованием директивы **<List**:

```
P=1.0,T=3000,2900,2800,2700.0, ...
```

Списку значений второго задаваемого термодинамического параметра при помощи директивы **<Step** может быть придан особый смысл: три элемента списка рассматриваются в качестве первого члена, шага и последнего члена арифметической прогрессии, описывающей требуемую последовательность значений второго параметра (пример 2.3).

Пример 2.3

Задание параметров, определяющих равновесие термодинамической системы с использованием директивы **<Step**:

P=0.1,T=1500,500,4000, ... или P=0.1,T=4000,-500,1500, ...

Размерность вводимых величин зависит от применяемой директивы ввода (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Размерность термодинамических параметров, используемых для задания условий равновесия термодинамической системы

Директива	Термодинамический параметр					
	P	**V**	**I**	**T**	**S**	**U**
<InSi	МПа	$м^3$/кг	кДж/кг	К	кДж/(кг·К)	кДж/кг
<Inte	ата	$м^3$/кг	ккал/кг	К	ккал/(кг·К)	ккал/кг

2.3.2.2. Содержание химических элементов в исследуемой системе

Для моделируемых систем простого химического состава целесообразно прямое задание молярного содержания каждого из входящих в нее элементов. При этом названия элементов изображаются общепринятыми символами Периодической системы элементов, заключенными в квадратные скобки, а их содержание в моль/кг или в молярных долях задается числом, расположенным после знака « = » (пример 2.4). Запись числа производится с десятичной точкой или без нее. Информация о каждом элементе заканчивается запятой. Предполагается, что термодинамическая система не может содержать более 20 различных химических элементов. В программном комплексе автоматически выполняется нормировка заданного молярного состава путем приведения его к 1 кг рабочего тела. Это позволяет задавать любые молярные части химических элементов, входящих в систему.

Пример 2.4

Задание исходного состава простой термодинамической системы молярным содержанием каждого входящего в нее элемента:

... [N]=27.324, [Cl]=75.02,[P]=.056, ...[Na]=1,[N]=1,[O]=3, ...

Преобразование молярных частей в размерность моль/кг выполняется при помощи следующего соотношения:

$$b_j = 1000\, r_j \,/(\sum_{i=1} r_j \mu_j),$$

где b_j - число молей j-го химического элемента в 1 кг рабочего тела; r_j - молярная часть j-го элемента; μ_j - атомная масса j-го элемента.

Для рабочих тел сложного исходного состава вычисление содержания химических элементов в моль/кг или в молярных долях обычно связано с большими затратами времени. Поэтому в программном комплексе предусмотрена возможность задания состава с помощью массовых долей простых веществ, образующих смесь. Информация о каждом из простых веществ заключается в круглые скобки (пример 2.5), внутри которых записывается:

- массовая доля простого вещества в смеси;
- разделитель – « **%** »;
- химическая формула простого вещества (возможно с дробными стехиометрическими коэффициентами).

Скобки с заключенной в них информацией о простых веществах отделяются друг от друга запятыми. Количество простых веществ ограничено двадцатью, а каждое простое вещество не должно содержать более 10 различных химических элементов. Общая сумма массовых долей простых веществ может отличаться от единицы или 100.

Пример 2.5

Задание исходного состава термодинамической системы массовыми долями простых веществ, входящих в смесь:

```
... (75%N53.91O14.48Ar0.3204),(25%C1H1.956),(1%Al2Si1O5),(3%O2),(5%MgO), ...
```

Одновременно с информацией о химическом составе простых веществ внутрь скобок могут заноситься еще две величины $Y(i)$ - энтальпия образования и плотность вещества в исходном состоянии (пример 2.6). Это дает возможность вычислить, если значения $Y(i)$ заданы для всех простых веществ во входных данных, соответствующие значения Y для всей смеси по правилам аддитивности

$$Y = n(1)\cdot Y(1) + n(2)\cdot Y(2) + \ldots \quad ,$$

где $n(i)$ - массовая доля i-того простого вещества в смеси. Эти дополнительные величины указываются в квадратных скобках после химической формулы с размерностью, определяемой входной директивой. Значение энтальпии образования предшествует значению плотности и отделяется от него знаком « **$** » (денежной единицы).

Пример 2.6

Задание энтальпии образования и плотности простых веществ в исходной смеси:

```
... (75%Al[0.0$2700]),(15%NaCl[-7031$2165]), ...
```

Допускается указание в квадратных скобках только одного числа, тогда оно относится к энтальпии образования (внутренней энергии) (пример 2.7).

Пример 2.7

Задание энтальпии образования простых веществ в исходной смеси:

```
... ,(75%Al[0.0]),(12%H2O[-187.02]),(13%C1H4[-74.85]), ...
```

Если одним из задаваемых параметров равновесия являются энтальпия ***I*** или внутренняя энергия ***U***, то вычисленное значение энтальпии для смеси замещает число, приписанное термодинамическому параметру при его объявлении (пример 2.8).

Пример 2.8

Задание в качестве параметра равновесия энтальпии ***I***:

```
P=1.0,I=0,(75%O2[0.0]),(12%H2O[-187.02]),(13%C1H4[-74.85]), ...
```

Расчет в этом случае будет производиться при *P* = 1,0 и *I* = -32.173, т.е. при пересчитанном значении энтальпии.

В пределах одного варианта расчета может быть предусмотрено задание серии исходных составов. Для этого при указании простых веществ, образующих термодинамическую систему, вместо массового содержания можно записать одно из 10 ключевых слов: **N0, N1, N2, ... , N9**, а среди входных данных поместить списки значений для соответствующих переменных (пример 2.9). Каждый такой ряд массовых частей не должен содержать более 20 чисел. Все списки параметров **Ni** (в пределах исходных данных) должны содержать одинаковое число значений. Неизменяемые доли простых веществ указываются числами.

Пример 2.9

Задание серии исходных составов:

```
... (N1%Al2O3),(40%Ar),(N5%F),N1=20.0,22.4,N5=19.0,1.9, ...
```

2.3.2.3. Правила записи химических формул индивидуальных веществ

Для изображения символов химических элементов в программном комплексе используются обозначения Периодической системы химических элементов, а правила записи имен индивидуальных веществ близки к общепринятым для химических формул веществ (пример 2.10). За названием

каждого элемента в строку записывается его стехиометрический коэффициент - целое число, равное числу атомов данного элемента в индивидуальном веществе. Для исключения двусмысленного толкования записанных химических формул нужно указывать стехиометрические коэффициенты, равные единице. **Разрешается исключать коэффициент, равный единице, если он стоит в формуле последним или если он располагается после символа элемента, изображаемого двумя буквами.** Однако при выводе результатов на экран дисплея, печатающее устройство и в дисковый файл стехиометрические коэффициенты равные единице для удобства восприятия опускаются всегда (в отличие от ввода).

При написании химических формул газообразных, электронейтральных индивидуальных веществ не требуется никаких вспомогательных меток. А для веществ в конденсированном состоянии необходимо дополнительно указывать признак фазового состояния: комбинация служебных символов « **k*** » перед химической формулой. Это позволяет различать газообразные и конденсированные вещества, имеющие одинаковый химический состав, но разное фазовое состояние. Кратность ионизации и знак заряда вещества также отмечаются с помощью признака: он имеет вид целого числа со знаком заряда иона и ставится через разделитель « ***** » перед химической формулой.

Пример 2.10

Написание химических формул индивидуальных веществ:

H_2O - H2O, CH_3 - C1H3, CO^+ - +1* C1O, e^- - эл. газ,
CO^- - -1* C1O, $(Al_2O_3)_{конд}$ - k* Al2O3, $(BeO)_{конд}$ - k* BeO,
$(Ca(OH)_2)_{конд}$ - k* CaO2H2, I - I, Co - CO,
$(K_2CO_3)_{конд}$ - k* K2C1O3, H^+ - +1*H .

2.3.2.4. Исключение индивидуальных веществ из расчета

Использование директивы **<Noion** позволяет исключить из рассмотрения при определении параметров равновесия все ионизированные индивидуальные вещества, присутствующие в базе данных. Кроме того, в программном комплексе предусмотрена возможность выборочного исключения одного или нескольких веществ из расчетов, что позволяет смоделировать частично неравновесные состояния. Список имен индивидуальных веществ, подлежащих исключению из числа рассматриваемых в текущем расчете, должен начинаться с ключевого слова **Del**, за которым после знака «=» через запятую указываются имена индивидуальных веществ (пример 2.11). Их общее количество не должно превышать двадцати.

Пример 2.11

Смоделировать состав и свойства продуктов частичного термического разложения гидразина, считая, что диссоциация до образования молекулярного азота не происходит.

Решение примера 2.11

```
p=2.0,I=1573.0,(100%N2H4),del=N2;
```

2.3.2.5. Фиксация концентраций индивидуальных веществ

Учет частичной неравновесности исследуемых систем может быть выполнен путем задания фиксированного молярного содержания некоторых компонентов газовой фазы и однокомпонентных конденсированных фаз. С этой целью в исходные данные должно быть включено ключевое слово «**Fix**» с последующим символом « = ». Затем записывается химическая формула вещества, символ « - » (минус), а после него численное значение молярного содержания этого компонента равновесной смеси (пример 2.12).

Пример 2.12

Задать фиксированное молярное содержание конденсированного оксида алюминия в исходной термодинамической системе – 7.32 моля.

Решение примера 2.12

```
... Fix=K *Al2O3-7.32, ...
```

За ключевым словом «**Fix**» может указываться список веществ и концентраций, содержащий до 20 соединений. При этом нужно иметь в виду, что для остальных компонентов газовой фазы и конденсированных фаз отыскивается равновесный состав. Поэтому задаваемые фиксированные концентрации не должны превышать содержание химического элемента в системе.

2.3.2.6. Описание конденсированных растворов

Алгоритм программного комплекса предполагает, что все индивидуальные вещества, находящиеся в конденсированном (твердом и жидком) состоянии, считаются отдельными несмешивающимися фазами, если только они не включаются пользователем в состав одного из двух возможных конденсированных растворов. В последнем случае необходимо ввести в исходные данные ключевое слово «**MX1=**» (или «**MX2=**» для второго раствора). За ним, через запятую, перечисляются имена индивидуальных веществ, включаемых в конденсированный раствор (пример 2.13).

Пример 2.13

Задание конденсированных растворов и их составов

```
... MX1=k*SiO2,k* FeO, ... ;   ... MX2=k* Mn,k* Fe,k* Ni, ...
```

В этих списках могут быть названы только те индивидуальные вещества, свойства которых присутствуют в базе данных. Эта модель предполагает, что

тепловые эффекты смешения равны нулю, а избыточная энтропия определяется как для идеальных смесей.

Если пользователь программного комплекса располагает сведениями о теплотах образования растворов, то можно внести поправки к значениям энтальпии смешения компонентов. Для избыточной парциальной энтальпии смешения принят следующий вид аппроксимирующего полинома:

$$(\mathrm{d}H)_{\text{см}} = (a + b \cdot T + c \cdot x + d \cdot x \cdot T)\,(1 - x),$$

где a, b, c, d - числовые коэффициенты; T - температура; x - молярная доля компонента в растворе. В списках компонентов, включаемых в первый и второй конденсированные растворы, вслед за химической формулой каждого индивидуального вещества в круглых скобках указывается по 4 числа, соответствующих значениям a, b, c и d в размерности, определяемой директивой ввода. Разделителями между числами должны быть символы « **$** » (пример 2.14). Сами числа следует записывать в форме с десятичной точкой или как целые. Знак « + » можно опускать.

Пример 2.14

При образовании расплава в системе K-Na избыточные энтальпии смешения равны: dH(K) = 62.7 + 0.21T кал/моль, dH(Na) = 338 + 0.269T кал/моль. Рассчитать давление пара над K-Na эвтектикой.

Решение примера 2.14

```
<Noion<Step>
V=0.01,T=1300,-50,1100,(100%K68.1Na31.9),
MX1=k*Na(1.414$0.001125$0.0$0),k* K(0.262$0.000878$0$0);
```

2.3.3. Выбор индивидуальных веществ и их свойств для включения в расчет равновесия

2.3.3.1. База данных свойств индивидуальных веществ

Информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ записана в базу данных **ASTRA.BAS**. В результате обработки входных данных в задании выделяются названия химических элементов, образующих систему. Согласно этому перечню в состав потенциально ожидаемых в равновесии компонентов фаз включаются все имеющиеся в базе данных и допустимые по заданному списку элементов вещества. По каждому из них из базы данных извлекается комплект необходимых для расчетов термодинамических свойств (см. разд. 2.3.3.2).

Получить справки о содержимом базы данных, дополнить ее или внести какие-либо корректировки можно с помощью вспомогательной обслуживающей программы, если перейти в каталог **ASTRA** и исполнить команду: **C:\ASTRA\INFO**. Эта программа работает в диалоговом режиме и самодокументирована. Систематизированную информацию о содержимом базы данных можно также получить у преподавателя.

2.3.3.2. Расширение базы данных к конкретному расчету

Если в базе данных отсутствуют сведения о каком-либо индивидуальном веществе или необходимо заменить для него справочную информацию, и эти дополнения (исправления) носят временный характер, то существует возможность единовременно расширить базу данных. Для этого в список директив необходимо включить директиву **<Incomp**, следом за исходными данными (с новой строки) записать «комплекты» термодинамических свойств, вводимых в рассмотрение индивидуальных веществ, и завершить

дополнительную информацию отдельной строкой с символьной последовательностью «**End**».

Каждый комплект свойств содержит [1, 2] (пример 2.15): химическую формулу индивидуального вещества, записанную по указанному в разд. 2.3.2.3 правилам; значения температурных пределов аппроксимации T_{min} и T_{max}; семь коэффициентов $f1$ - $f7$ уравнения аппроксимации свободной энергии Гиббса $\Phi(T)$ и величину энтальпии образования. После имени вещества и между числами ставятся запятые, а в конце - точка с запятой. Все числовые данные представляются в виде целых констант или в форме с десятичной точкой. При записи или при кодировке комплекта свойств допускается произвольное число пробелов в любом месте. Не лимитируется число строк, на которых будет расположен этот набор данных.

Для аппроксимации $\Phi(T)$ принята следующая зависимость:

$$\Phi(T) = f1 + f2\cdot\ln x + f3\cdot x^{-2} + f4\cdot x^{-1} + f5\cdot x + f6\cdot x^{2} + f7\cdot x^{3},$$

где $x = T/1000$; T, К; $\Phi(T)$, кал/(моль.К).

Одному и тому же индивидуальному веществу может соответствовать несколько «комплектов» свойств, отличающихся температурными пределами аппроксимации (пример 2.15).

Пример 2.15

Комплекты термодинамических свойств газообразного бериллия для двух диапазонов температур

```
Be,298,4000,44.746,4.873,.000012,-.003,1.13,-2.617,2.74,31064;
Be,4000,12000,26.013,-20.032,.442,7.73,35.51,-10.2,1.7,31064;
```

2.4. Выходные данные

Размерности выходных величин, помещаемых на экран дисплея и выводимые документы программного комплекса, определяются введенными или предполагаемыми по умолчанию директивами (разд. 2.3.1).

2.4.1. Вывод информации на экран дисплея

Результаты, полученные для каждого равновесного состояния, отображаются в верхнем окне экрана дисплея (пример 2.16).

Пример 2.16

Вид экрана дисплея при выводе результатов расчетов

----------Результаты----------

Характеристики равновесия - СИ

P = 10000-00	T = 31000+04	V = 54062+01	S = 58910+01
I = 26094+04	U = 20688+04	M = 21668+02	Cp = 72751+00
k = 13153+01	k”= 12448+01	Cp”= 10355+01	A = 81864+03
Mu = 79994-04	Lt = 87264-01	Lt”= 11642+00	MM = 46150+02
Cp.г = 74665+00	k.г = 13327+01	MM.г = 44603+02	R.г = 18642+03
Z = 64487-01	Пл = 00000-00	Bm= 12568-05	

Содержание компонентов - моль/кг

O 10461-03	O2 20950-07	O3 11649-17	AR 11920+01

После завершения расчета для первой «точки» пользователь может просматривать полученные результаты параллельно с продолжающимися вычислениями (если они предусмотрены входными данными). При переходе к следующему заданию все ранее полученные результаты (не более 300 последних строк) продолжают оставаться доступными для обозрения.

2.4.2. Вывод информации в дисковый файл

Если при настройке программного комплекса был задан вывод результатов в дисковый файл, то он осуществляется после определения характеристик равновесия в каждой расчетной точке. Перед этим в файл записываются входные данные к расчету в том виде, как они были подготовлены в окне встроенного текстового редактора. Файл вывода не изменяется в течение всего сеанса работы с программного комплекса, и в него записываются результаты всех рассчитанных вариантов.

Запись информации в дисковый файл производится средствами операционной системы, которая, в свою очередь, использует режим буферизации. Вследствие этого может происходить частичная потеря информации на диске при прерывании работы программного комплекса до завершения цикла вычислений. Чтобы обеспечить вывод всех полученных данных, рекомендуется завершить работу после возврата в окно текстового редактора.

2.4.3. Вывод информации на печатающее устройство

Вывод на печать на стандартный лист или рулонную бумагу шириной 210 мм осуществляется при соответствующей настройке программного комплекса (разд. 2.1). Сначала на печать выводится задание на расчет, как в исходном виде, так и после его первичной обработки. Затем осуществляется вывод результатов непосредственно после их получения. При необходимости получения нескольких копий документа рекомендуется записывать результаты в файл на магнитный диск с последующей распечаткой файла.

3. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС HSC CHEMISTRY

Программа HSC CHEMISTRY [4] основана на принципе минимизации изобарно-изотермического потенциала термодинамической системы

$$G(\mathrm{x}) = \sum_{a=1}^{f} \sum_{j=1}^{l_a} x_j(c_j + \ln(x_j / X_a) + \ln \gamma_j) \Rightarrow G(\mathrm{x})_{\min}$$

при множестве ограничений в виде: системы линейных уравнений баланса масс вещества

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij} x_j = b_i$$

и условий нормировки

$$\sum_{\mathrm{j}=1}^{l_a} x_j = X_a,$$

где f – общее число фаз системы; b_i – общее число молей независимого компонента i в системе; l_a – массив чисел, показывающих число j-тых зависимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; c_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; x_j / X_a – мольная доля зависимого j-компонента в фазе a; γ_j – коэффициент активности j-компонента.

Здесь принимаются практически те же допущения реализации алгоритма, что и для программного комплекса АСТРА.4 (разд. 1), но также вводятся следующие дополнительные ограничения:

- число фаз, содержащих один независимый компонент, не должно быть больше одной;
- число фаз в системе ограничивается правилом фаз Гиббса;
- значения коэффициента γ_j не зависят от состава фаз.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений обычно также с использованием функции Лагранжа. Для вычислений используют метод последовательных приближений Ньютона или другой рациональный метод.

Исходная информация для расчета состава и параметров равновесного состояния методом минимизации энергии Гиббса также, как и в случае программного комплекса АСТРА.4, включает в себя директивы к варианту расчета, термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях и исходные данные, задающие элементарный состав термодинамической системы, и параметры, определяющие условия равновесия.

В результате проведенных расчетов с использованием указанного программного комплекса выявляется фазовый и компонентный состав термодинамической системы (подсистемы), из анализа которого можно сделать качественные и количественные выводы о протекающих термохимических процессах.

4. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ КОМПЛЕКСОМ HSC CHEMISTRY

Программный комплекс HSC CHEMISTRY используется на электронных вычислительных машинах, совместимых с IBM PC, в среде операционной системы WINDOWS. Диалог с пользователем организован на английском языке. Начальная установка программного комплекса осуществляется преподавателем.

Для вызова программного комплекса необходимо перейти в каталог **HSC** и исполнить команду **HSC.EXE**. На экране дисплея появится главное меню программы HSC CHEMISTRY (рис. 4.1) с операционными клавишами и после нажатия любой клавиши начнется выполнение программы.

Данная версия программы **HSC** имеет семь расчетных операций, представленных в главном меню на рис. 4.1:

- уравнения реакций;
- материальный и тепловой баланс;
- равновесие смесей;
- равновесие электрохимической ячейки;
- формульный вес;
- диаграмма стабильности фаз;
- диаграмма Eh - pH.

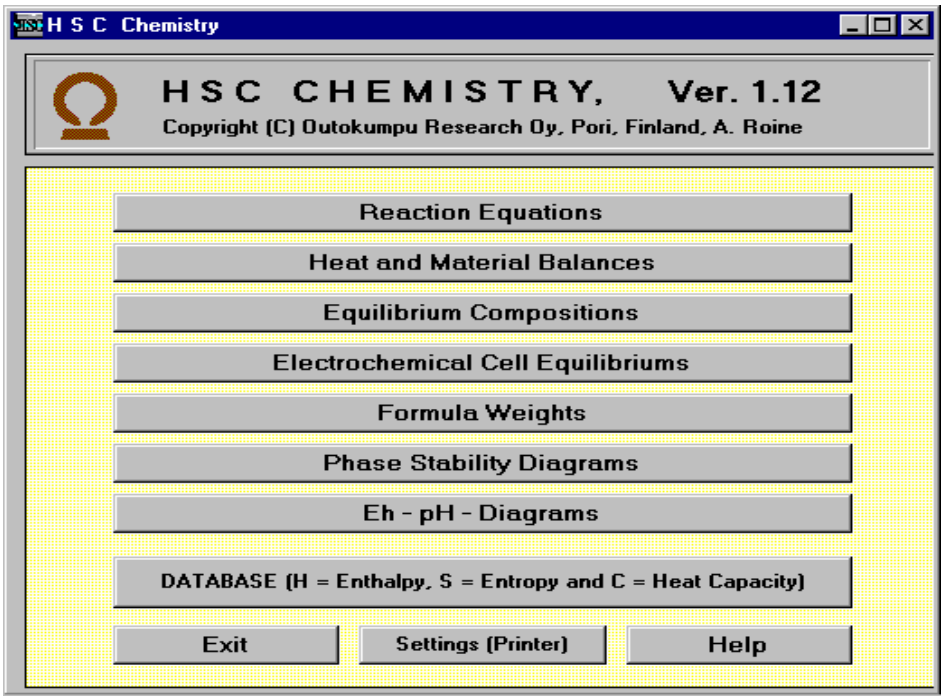


Рис. 4.1. Главное меню программы HSC CHEMISTRY

Операции выбираются нажатием мышью соответствующей клавиши меню, а также использованием компьютерных клавиш **Tab** и **Enter**.

4.1. Установка печати

Клавишей **Settings** (рис. 4.1) можно выбрать тип и размер шрифта для таблицы и диаграммы, а также размер полей. После нажатия **Settings** программа показывает окно установки принтера (рис. 4.2).

Для выбора типа шрифта в таблицах нужно отметить **Table Font** и выбрать с листа тип шрифта (**Printer Font**), например, Line Printer, Courier New, Courier и т.д. Непропорциональный шрифт рекомендуется для таблиц. После этого необходимо выбрать размер (**Size** – рекомендуется 8-12) и стиль (**regular** - обычный, **bold** - отчетливый) шрифта.

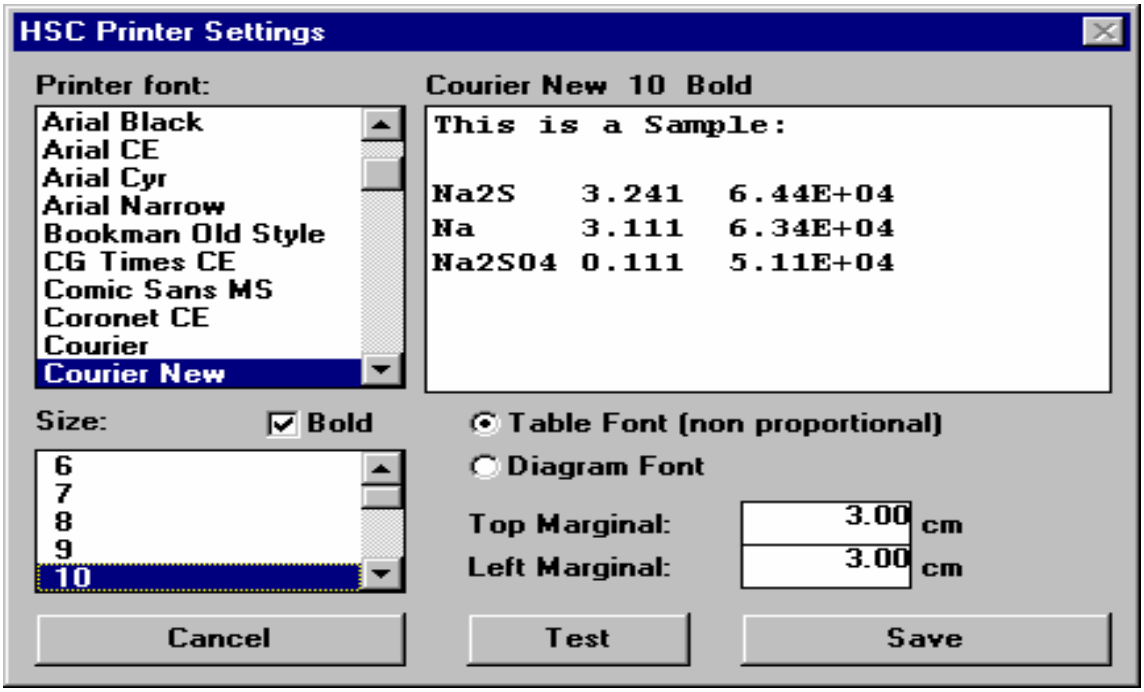


Рис. 4.2. Выбор шрифта для таблицы и диаграммы

Для выбора типа шрифта в диаграммах нужно отметить **Diagram Font** и выбрать с листа необходимый тип шрифта. Может использоваться и пропорциональный и непропорциональный шрифт. После этого необходимо выбрать размер и стиль (**regular**, **bold**) шрифта. Рекомендуемый размер шрифта: 10 -12.

Здесь же, при необходимости, можно изменить правые и левые поля (**Marginal**) печатаемых изображений.

Во время этих операций постоянно на экране дисплея можно видеть образец шрифта в окне. При необходимости можно проверить печать и получить образец печати нажатием клавиши **Test**.

Кнопка **Save** заносит выбранный шрифт и размер в файл **HSC.INI**, поэтому все результаты будут постоянно распечатываться в данном формате до тех пор, пока Вы не захотите его изменить. Кнопка **Cancel** не дает возможности делать изменения в **HSC.INI**-файле и возвращает в предыдущее окно.

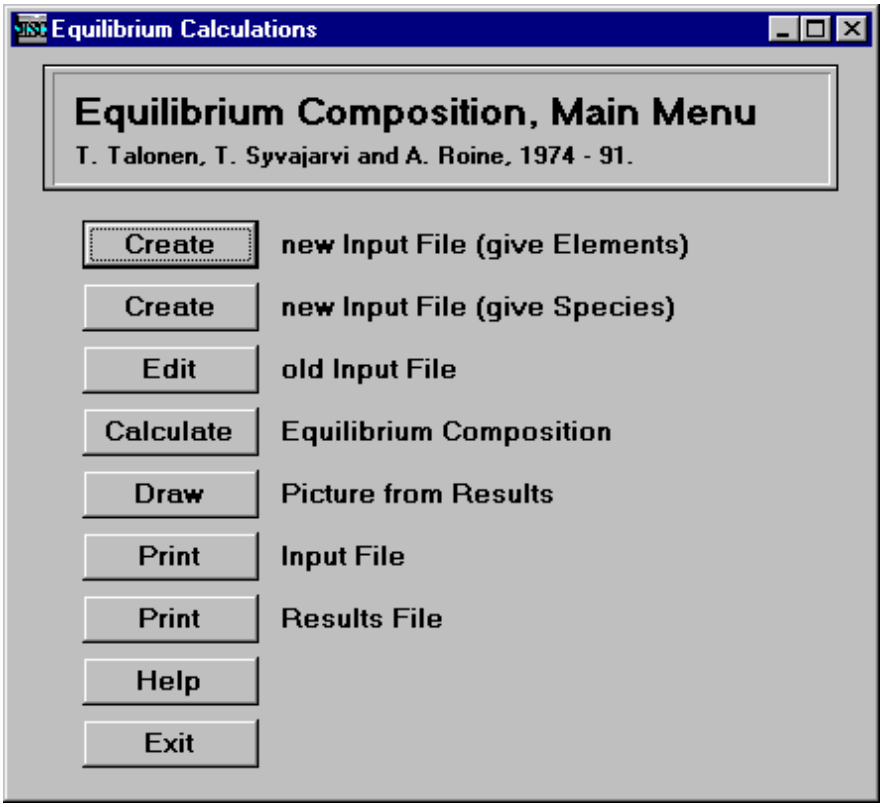


Рис. 4.3. Меню расчета равновесия

4.2. Расчет равновесия

Опция **Equilibrium Compositions** в главном меню (рис. 4.1) позволяет рассчитывать равновесие в многофазной системе с помощью программы **GIBBS**, использующей метод минимизации свободной энергии Гиббса. После ее нажатия программа переходит к следующему окну - меню расчета равновесия (рис. 4.3).

Входные данные, используемые для расчета (количество вещества, температура, давление, фазовое состояние и т.д.) должны быть записаны в файл ***.IGI**. Программа **GIBBS** рассчитывает равновесный состав, и результаты автоматически записываются в файл ***.OGI**. Программа **PIC** читает эти файлы и строит диаграммы по результатам расчетов.

Первые три клавиши этого меню (рис. 4.3) используются для создания и редактирования исходного ***.IGI** -файла (разд. 4.2.1).

Клавиша **Calculate** служит для расчета равновесного состава уже существующих ***.IGI**-файлов (подробнее см. разд. 4.3). Клавиша **Draw** - для построения графиков по полученным расчетным данным из ***.OGI**-файлов (подробнее см. разд. 4.3). Клавиша **Print** позволяет получать копии ***.IGI-** или ***.OGI**-файлов на бумаге. Клавиша **Exit** выводит в главное меню (рис. 4.1).

4.2.1. Создание и редактирование исходного файла

Создание и редактирование исходного файла можно осуществить тремя альтернативными способами.

1. Нажать верхнюю клавишу **Create new Input File (give Elements)** в меню расчета равновесия. В открывшемся окне (рис. 4.4) необходимо выбрать химические элементы, которые будут присутствовать в изучаемой термодинамической системе, и возможные фазовые состояния веществ. Нужные элементы можно выбрать как нажатием соответствующих клавиш на изображении Периодической таблицы, так и вводя их в верхнюю строку непосредственно с клавиатуры.

После нажатия клавиши **OK** программа **HSC** выберет все возможные соединения, содержащие заданные элементы, из базы данных в нужных для расчета состояниях (рис. 4.5). Если количество выбранных программой соединений превышает 150, то необходимо кнопкой **Delete** удалить те, которые пользователь считает (**обоснованно!**) нестабильными в изучаемой термодинамической системе, предварительно выделив их мышью.

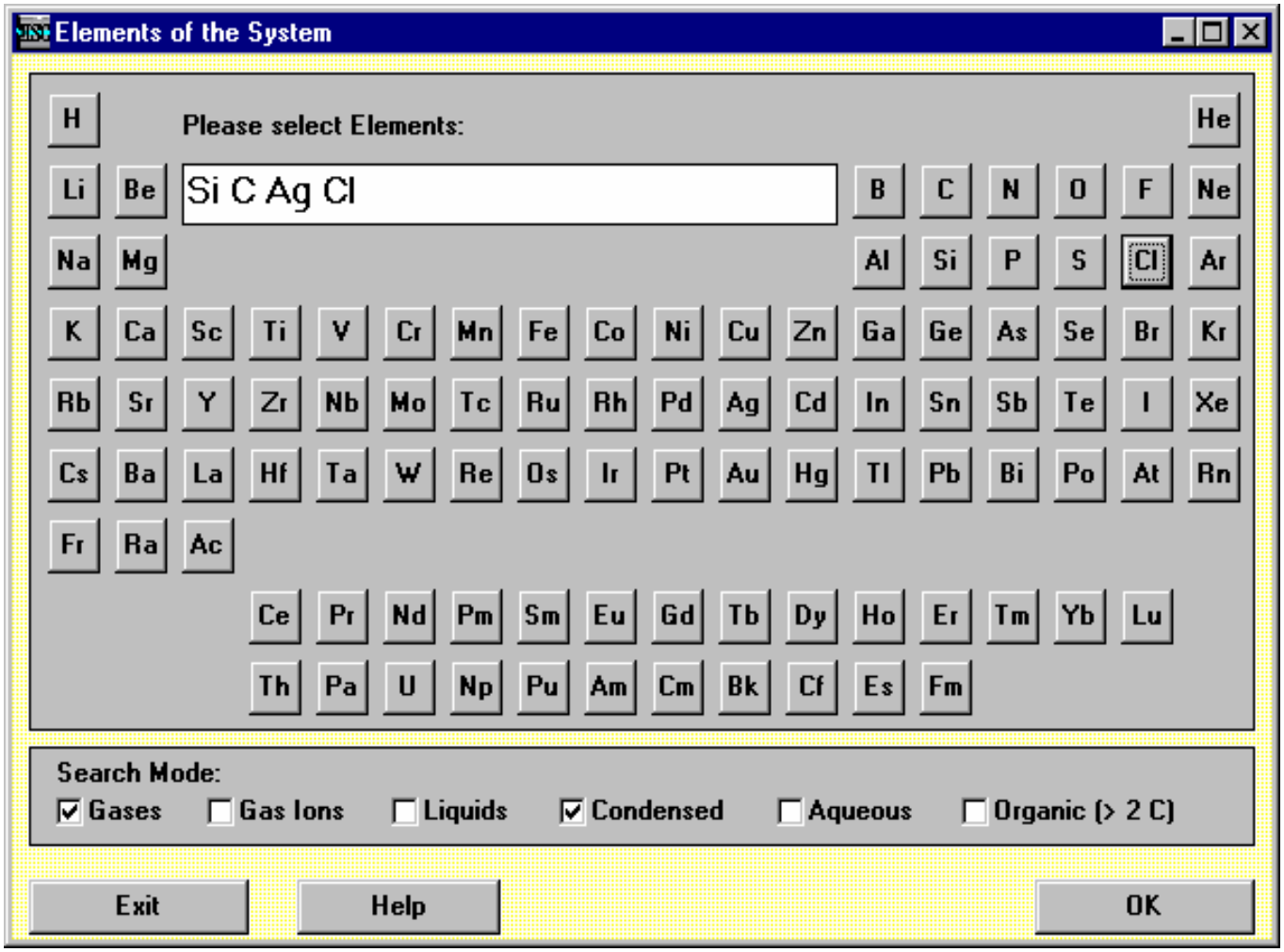


Рис. 4.4. Таблица элементов и возможных фазовых состояний

Здесь пользователю необходимо быть внимательным, так как если он удалит стабильные соединения, то результаты расчетов будут ошибочными. Нажав клавишу **Print Species**, можно получить копию всех возможных соединений на бумаге. С помощью клавиши **Exit**, при необходимости, можно вернуться обратно к таблице элементов для внесения изменений.

После этих операций можно нажать клавишу **Continue** и на экране появится окно расчета равновесия - **Equilibrium Calculations** с таблицей для ввода исходных данных (рис. 4.6), которую также можно редактировать (см. разд. 4.2.2).

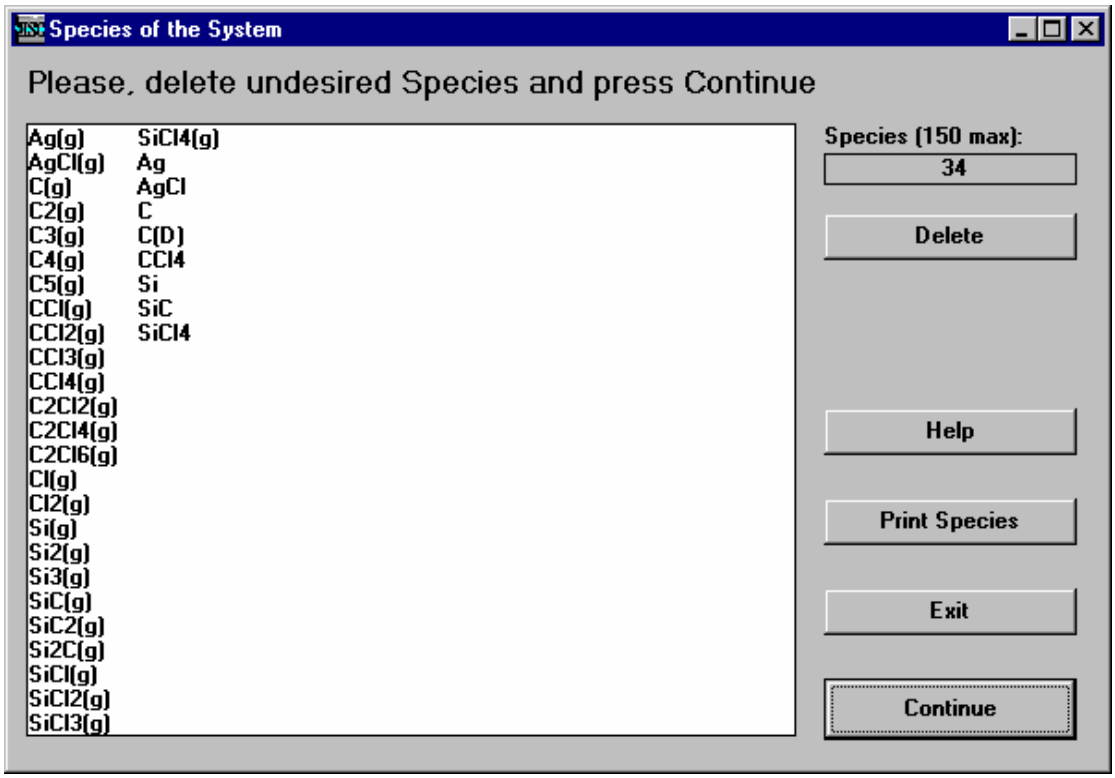


Рис. 4.5. Удаление нестабильных соединений

2. Следующий вариант создания и редактирования исходного файла реализуется нажатием второй клавиши **Create new Input File (give Species)** в меню расчета равновесия (рис. 4.3). Данный вариант рекомендуется для использования в том случае, если пользователь уже знает, какие соединения и фазы могут присутствовать в рассматриваемой термодинамической системе. При нажатии вышеуказанной клавиши откроется окно расчета равновесия - **Equilibrium Calculations** (рис. 4.6), которое необходимо заполнить и отредактировать.

В обоих случаях необходимо сохранить созданную таблицу (подробнее см. разд. 4.2.2).

3. При реализации третьего варианта создания и редактирования исходного файла необходимо нажать клавишу **Edit old Input File**, если у пользователя уже есть файл ***.IGI**, который может быть использован как исходный.

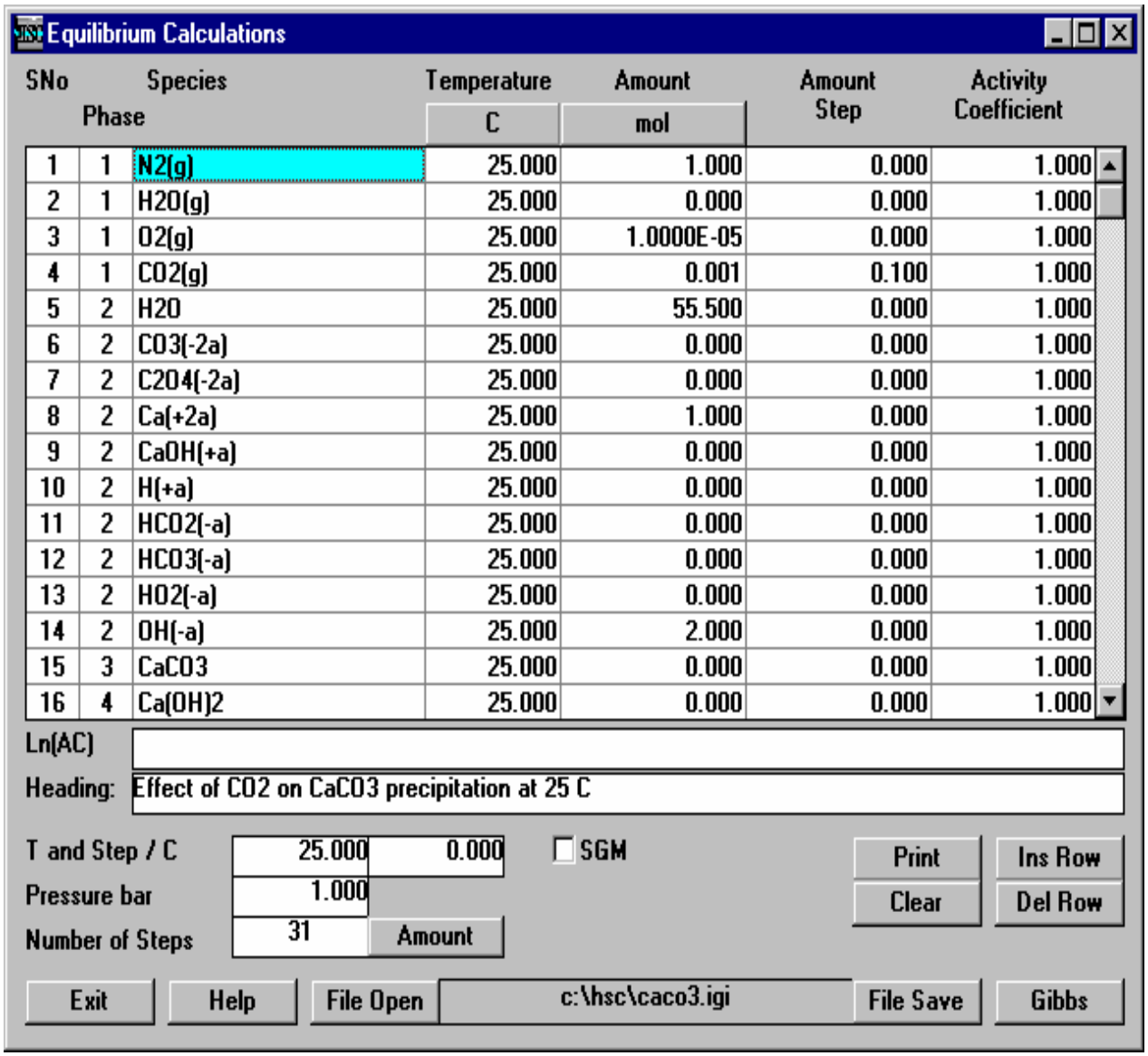


Рис. 4.6. Ввод данных для расчета равновесия

Данный файл можно открыть, нажав клавишу **File Open**. После редактирования таблицы (рис. 4.6) необходимо записать ее под другим именем (**File Save**).

4.2.2. Редактирование таблицы расчета равновесия

Окно **Equilibrium Calculations** (рис. 4.6) служит для ввода исходных данных для расчета равновесия.

В первой колонке таблицы задаются порядковые номера соединений. Программа позволяет изменить порядок соединений в таблице, сменив их порядковый номер. Можно добавить новую строку, нажав виртуальную

клавишу **Ins Row** на экране или клавишу **Insert** на клавиатуре компьютера. Можно удалить строку с помощью клавиши **Del Row** на экране или клавиши **Delete** на клавиатуре.

Во второй колонке окна указываются фазовые состояния. Вследствие ограничений программы **GIBBS** в первом приближении фазы распределяются следующим образом: первая фаза, обычно, газовая фаза, и все соединения этой фазы должны содержать цифру **1** во второй колонке, **2** - конденсированные оксиды, **3** - металлы, **4** - водные соединения. Лучше всего использовать те комбинации фаз, которые проверены экспериментально или даны в литературе.

В третьей колонке по алфавиту записываются соединения последовательно для каждой фазы. В скобках необходимо также указать тип исходных материалов (**g** - газовая фаза; **a** – раствор; **s**, **l** - индексы конденсированной фазы можно опускать), а если это ион, то и его заряд (**+g**, **-a**, **+2g**, **-3a** и т.д.). В расчетах также могут принимать участие и электроны (**e-**), если задать их начальную концентрацию. Можно вводить соединения в таблицу непосредственно с клавиатуры, если предварительно выбран второй вариант ввода данных (вторая клавиша в меню расчета равновесия – см. рис. 4.3, разд. 4.2.1).

Если в изучаемой термодинамической системе для некоторых соединений возможно существование в равновесных условиях собственной неизменной фазы (твердый раствор), то необходимо ввести эти соединения в таблицу, объединяя их в одну фазу и задавая ее номер. Следует, однако, иметь ввиду, что в случае систем, в составе которых присутствует несколько неизменных фаз, иногда могут возникать трудности при расчетах. Для нормального времени расчета рекомендуется использовать от 3 до 150 соединений и 1-5 фаз.

Задавая исходные данные можно передвигаться по таблице и окну с помощью мыши, клавишей компьютера **Tab** и стрелок (вверх, вниз, вправо, влево).

Исходная температура индивидуальных веществ не влияет на равновесие. Она необходима для расчета теплового баланса. Но если необходимо вводить в расчетную систему некоторое количество какого-то индивидуального вещества, то нужно задать и его температуру. Клавишей можно выбрать либо **°C** либо **K**.

Начальное количество индивидуального вещества необходимо задать в пятой колонке **Amount** (рис. 4.6). Клавишей можно выбрать единицы измерения: **mol** (моль) или **g or l** (грамм или литров).

Если необходимо рассчитать равновесие для нескольких систем с последовательным изменением исходного количества одного или нескольких веществ, то в колонке **Amount Step** необходимо задать шаг изменения. Также необходимо выбрать **Amount** клавишей **Amount/Temp** и количество шагов в строке **Number of Steps.**

В последнюю колонку необходимо внести коэффициенты активности соединений ***f***. В первом приближении их принимают за единицу. Если пользователь знает точные значения, то может их внести в таблицу. Также, если известна формула для расчета коэффициента активности, ее можно записать в строку формул **Ln[AC]**.

В строку **Heading** можно внести поясняющий текст, который автоматически печатается под диаграммой.

В строке **T and Step** необходимо задать равновесную температуру, для которой будет рассчитано равновесие. Она будет в тех же единицах измерения (**°C** или **K**) что и температура индивидуальных веществ, заданная в четвертой колонке таблицы. Если необходимо произвести расчет для нескольких последовательных температур, в этой же строке нужно задать шаг изменения, а также количество шагов в строке **Number of Step**. При этом клавишей **Amount/Temp** нужно выбрать **Temp** (рис. 4.6). Выбор количества шагов не ограничен, но при этом время расчетов увеличивается пропорционально увеличению числа шагов.

В строке **Pressure bar** необходимо задать давление в исследуемой системе (обычно 1 атм.). **Внимание! Версия HSC 1.1. не поддерживает пошагового изменения давления.**

После ввода всех исходных данных клавишей **File Save** можно сохранить данный ***.IGI**-файл для дальнейших расчетов. Число символов в названии файла не должно превышать 8. Файлу с результатами расчетов равновесия (***.OGI)** автоматически присваивается такое же название.

Нажав клавишу **Clear** можно очистить всю таблицу. Клавиша **Print** позволяет сделать копию исходных данных на бумаге.

Нажатие клавиши **Gibbs** позволяет запустить программу расчета равновесного состава данной исходной системы (см. также разд. 4.2.3.). Нажатие клавиши **Exit** позволяет снова вернуться в меню расчета равновесия.

Не забывайте записывать исходные данные!

4.2.3. Программа GIBBS

С помощью этой программы производится расчет равновесного состава изучаемой термодинамической системы при заданных исходных условиях (*T*, *P*, количество вещества).

Начать расчет можно одним из следующих трех вариантов.

1. Если уже открыто окно **Equilibrium Calculations** с нужным пользователю ***.IGI**-файлом (данный файл также можно выбрать в этом окне, нажав клавишу **File Open**), то необходимо просто нажать клавишу **Gibbs** (рис. 4.6).

2. Можно нажать клавишу **Edit old Input File** в меню расчета равновесия (рис. 4.3) и выбрать затем нужный ***.IGI**-файл (с использованием клавиши **File Open**), если он у пользователя уже имеется. В противном случае данный файл необходимо создать (см. разд. 4.2.1). После этого можно нажать клавишу **Gibbs.**

3. Можно нажать клавишу **Calculate** в меню расчета равновесия (рис. 4.3), выбрать нужный файл и после этого нажать клавишу **OK**. При этом откроется окно **GIBBS** (рис. 4.7). Здесь, если необходимо, можно выбрать для расчета другой файл (**Open File**).

В строке **Save** необходимо выбрать вид данных, которые программа сохранит в ***.**OGI-файле. Обычно это **Results**.

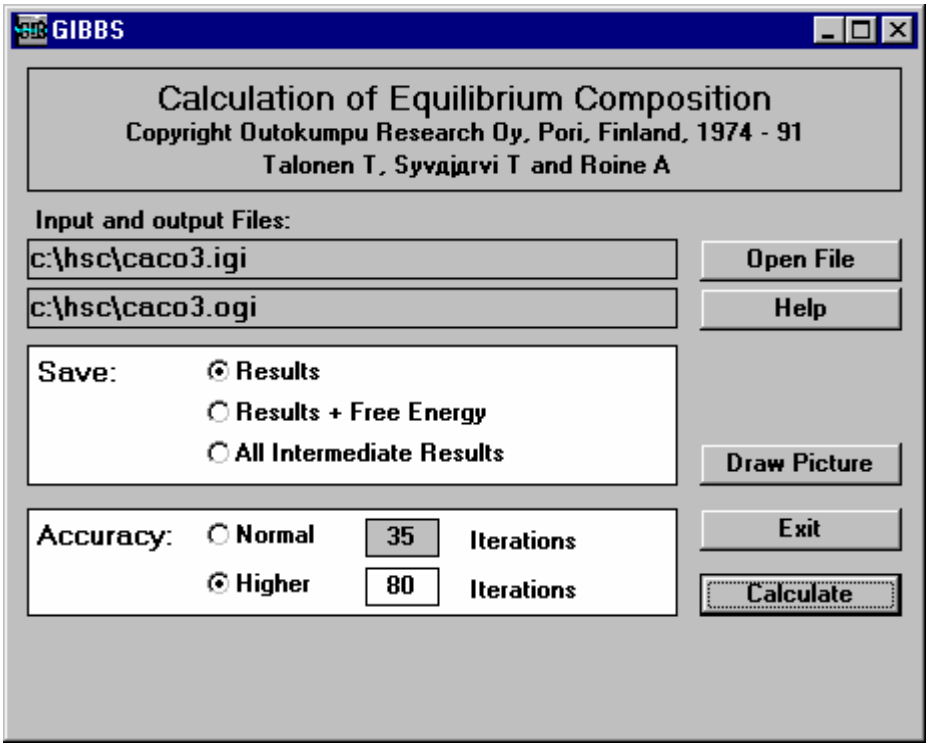


Рис. 4.7. Программа расчета равновесного состава **GIBBS**

В строке **Accuracy** (точность) необходимо выбрать **Higher** (высокая). Если в полученных результатах будет наблюдаться некоторый разброс, то необходимо произвести расчеты с большим числом итераций, например, 160 или 250.

Для проведения расчетов необходимо нажать клавишу **Calculate** и подождать до окончания всех расчетов, о чем будет свидетельствовать появление надписи: «**All calculated**!».

Если результаты необходимо представить в графическом виде, то нужно нажать клавишу **Draw Picture** (подробнее см. разд. 4.3).

Если необходимо выйти обратно в меню расчета равновесия, то нужно нажать клавишу **Exit**.

4.3. Построение диаграмм

Программа **PIC** позволяет создавать равновесные диаграммы на основе файлов, полученных программой **GIBBS** (***.OGI**-файлы). Эти диаграммы могут быть изображены как функции температуры или количества индивидуального вещества. Запускается программа нажатием клавиши **Draw Picture** в окне **GIBBS** (рис. 4.7) или в меню расчета равновесия (рис. 4.3).

После запуска программы **PIC** необходимо открыть нужный ***.OGI**-файл, который содержит результаты расчетов программы **GIBBS**, если он еще не открыт. В окне **Species of the System** (рис. 4.8) нужно выбрать **Temperature** или индивидуальное вещество для оси X, перемещая курсор мышью или стрелками на клавиатуре. Программа показывает рекомендуемый выбор стрелкой «→». После этого необходимо нажать клавишу **OK**.

Клавишей **File Open** можно выбрать для построения диаграммы другой ***.OGI**-файл.

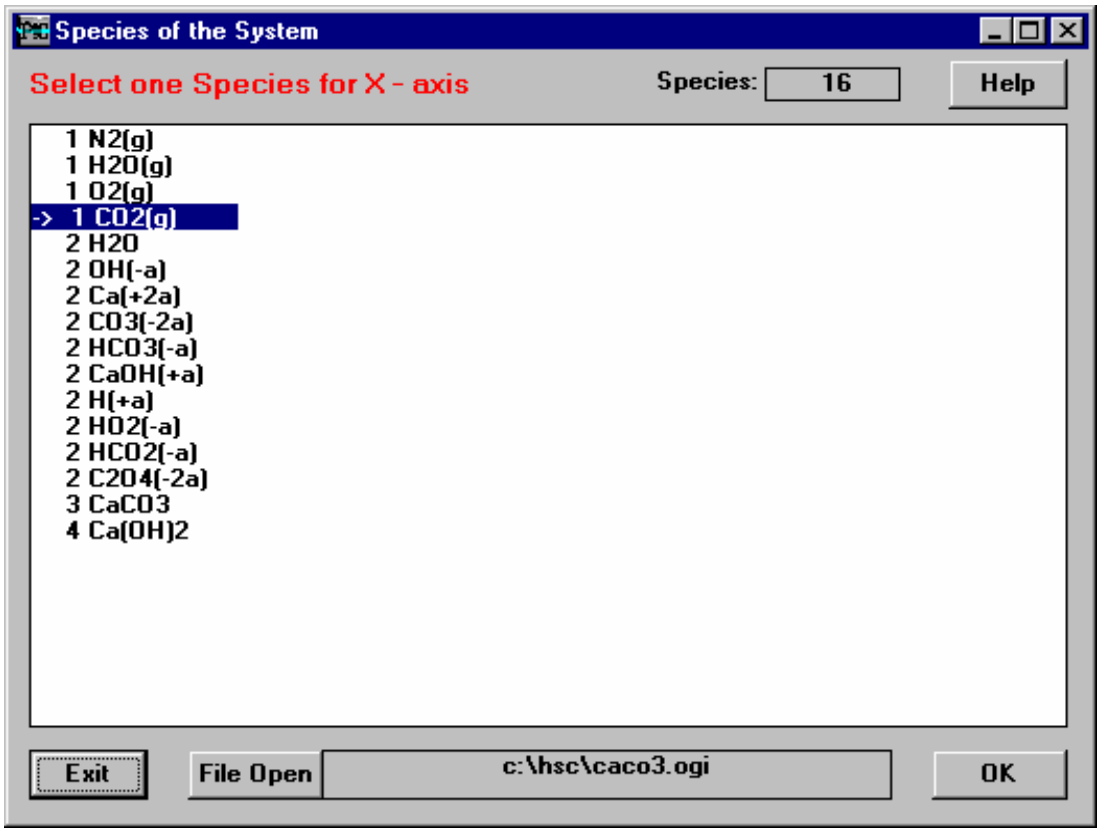


Рис. 4.8. Выбор оси X для расчетной диаграммы

В открывшемся следующем окне с помощью мыши нужно выбрать индивидуальные вещества для оси Y. Нельзя выбирать одновременно более 18 веществ. В некоторых случаях более наглядные диаграммы получаются, если объединить, например, все газообразные соединения на одном рисунке, а конденсированные на другом. После этого для построения диаграммы нужно нажать клавишу **OK**. Если необходимо вернуться для исправления выбора индивидуальных веществ, то нужно нажать клавишу **Cancel**.

В следующем окне (рис. 4.9) необходимо выбрать тип данных для осей X и Y на диаграмме. Программа обычно сама предлагает наиболее используемый вариант.

После нажатия клавиши **OK** появляется диаграмма, построенная по результатам расчетов равновесия программой **GIBBS** (рис. 4.10). Можно редактировать эту диаграмму следующим способом:

- необходимо нажать клавишу **Scale** для изменения единиц измерения, например **K** на **°C**, или изменения **min** и **max** значения осей X и Y (рис. 4.11).

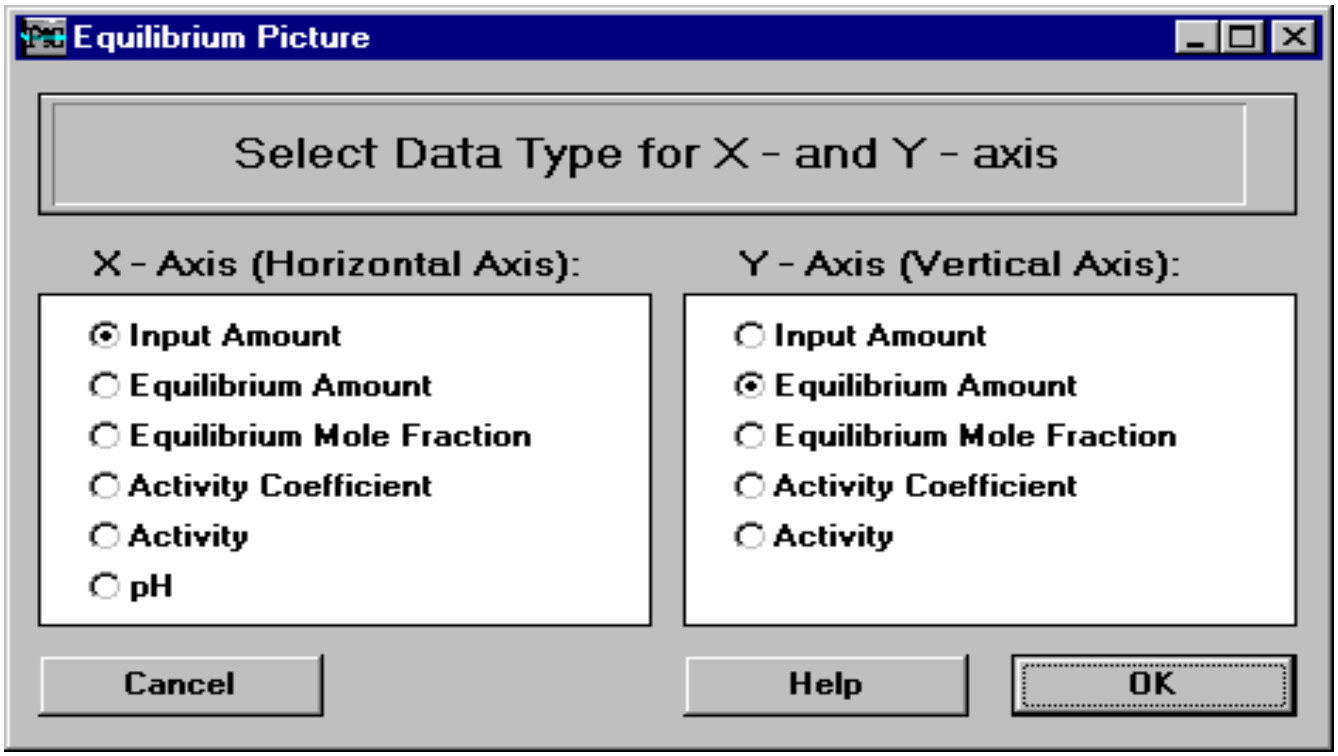


Рис. 4.9. Выбор типа данных для осей X и Y

В некоторых случаях полезно ввести логарифмическую шкалу для оси Y (**Linear/Log**);

- можно переместить названия соединений в любое другое место. Для этого мышью нужно выбрать нужную «этикетку» и, держа левую кнопку мыши нажатой, переместить ее на новое место и отпустить кнопку;

- можно изменять и дополнять текст под диаграммой и заголовки осей X и Y, просто щелкнув по тексту мышью и начав редактирование. Подпись под диаграммой можно внести раньше - на этапе редактирования таблицы расчета равновесия (см. разд. 4.2.2, рис. 4.7).

- нажатием клавиши **Font** можно изменить шрифт диаграммы. Обычно рекомендуется шрифт Times New Roman, выделенный, размер 11. Выбор пользователя будет автоматически записан в **HSC.INI** -файл (подробнее см. разд. 4.1).

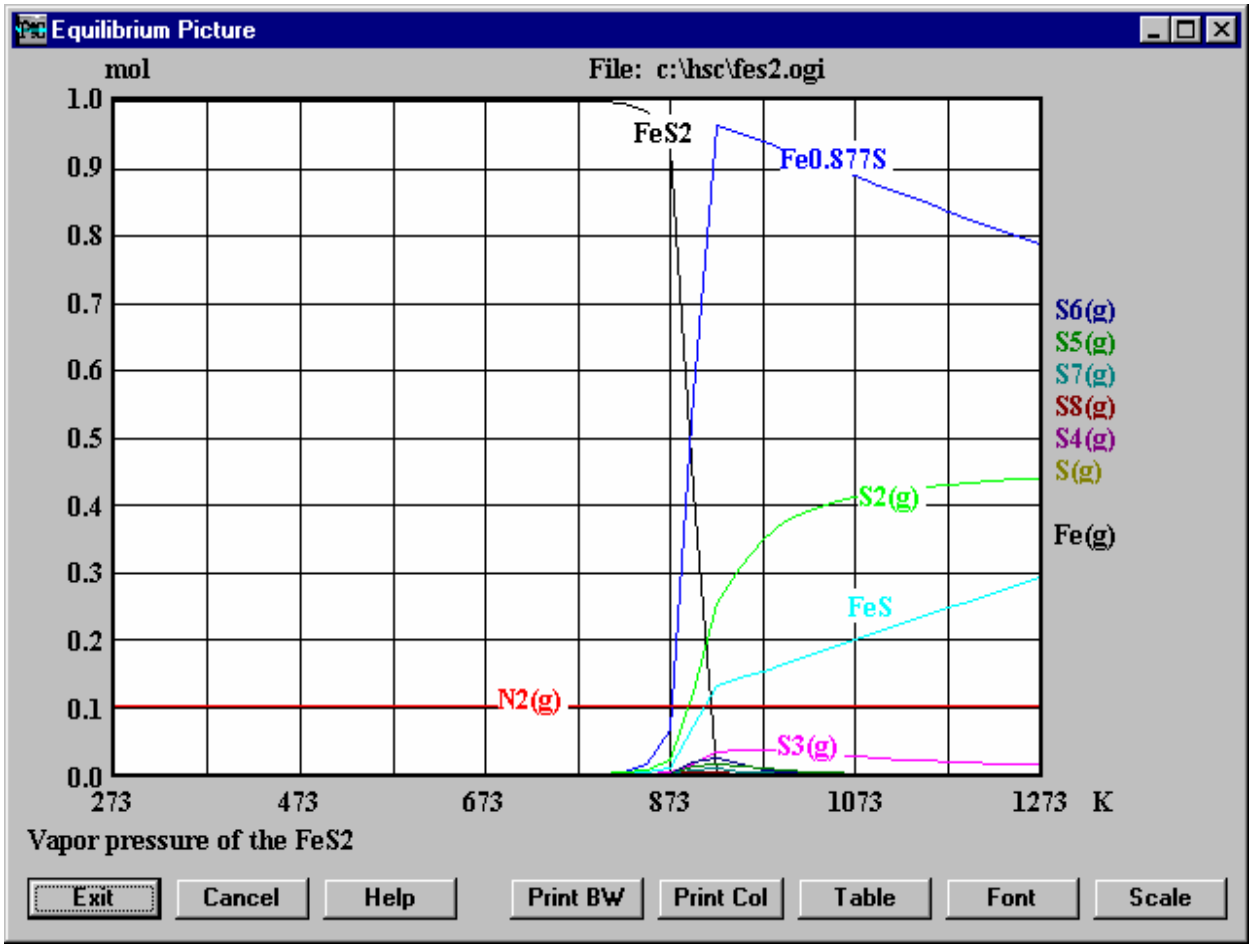


Рис. 4.10. Расчетная диаграмма

При необходимости можно распечатать полученную диаграмму нажатием клавиши **Print BW**, если используется черно-белый принтер, или **Print Col**, если - цветной.

Если необходимо представить полученные расчетные данные в табулированном виде (рис. 4.12), то нужно нажать клавишу **Table** (см. также разд. 4.4).

Для возврата в предыдущее окно необходимо нажать клавишу **Cancel**. для возврата в **PIC**-программу – клавишу **Exit**.

4.4. Представление расчетных данных в табулированном виде

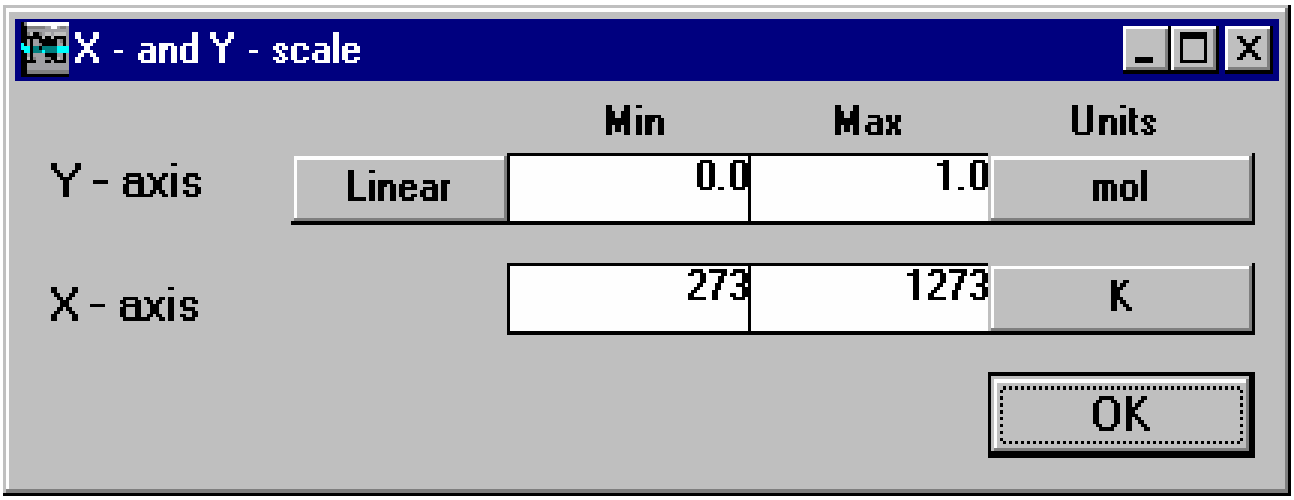


Рис. 4.11. Редактирование шкалы

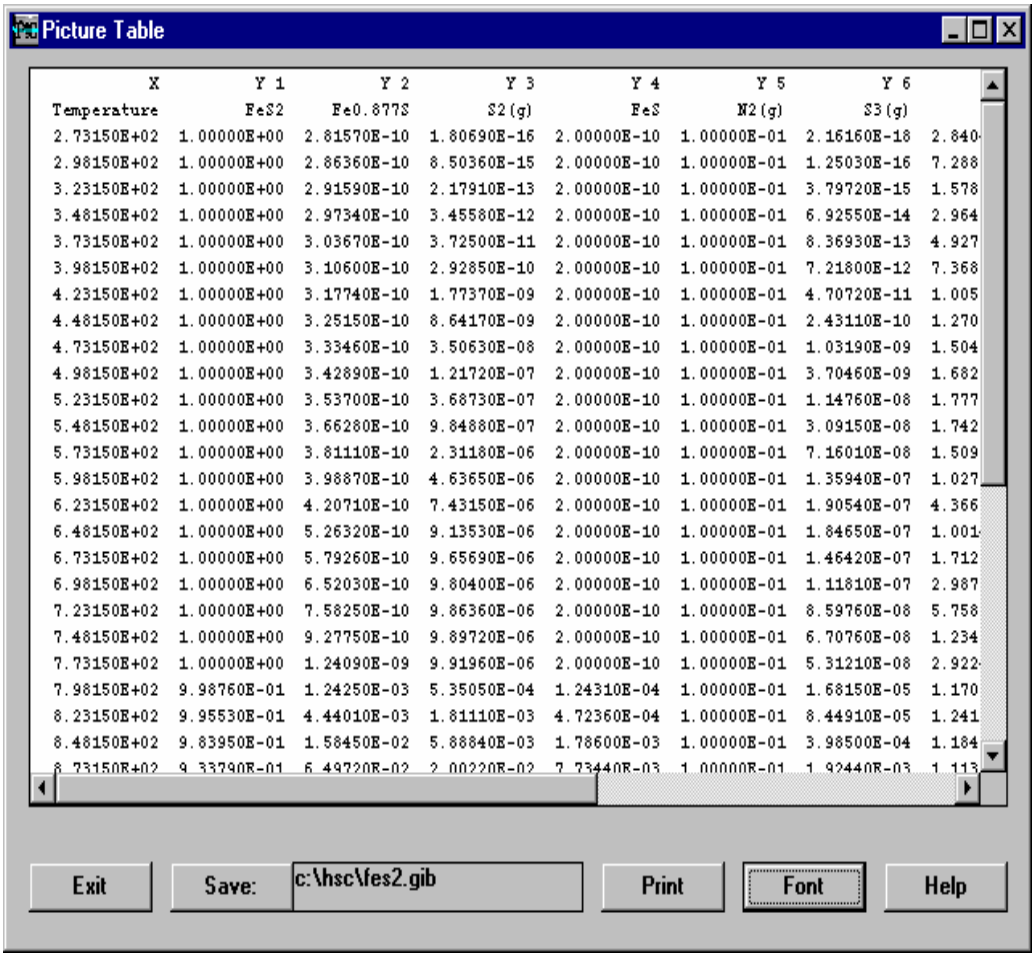
Опция **Table** на рис. 4.10 представляет расчетные данные в числовом формате. Нажав клавишу **Save** (рис. 4.12) можно записать эту таблицу как текстовой файл формата ASCII, имя которого будет расположено в соответствующей строке.

Этот файл (***.GIB**) может быть прочитан в других программах. Например, в MS-Excel или Word можно читать файл, используя команду **File Open**. В MS-Excel можно легко преобразовать текст в числовой вид командой **Data Parse,** размещающей данные по столбцам, если это необходимо.

Клавишей **Font** можно изменить шрифт для отображения таблицы на экране и копии на бумаге (подробнее см. разд. 4.1). Рекомендуется выбирать непропорциональный шрифт, например, Courier New или Line Printer, размер 8-10.

Нажав клавишу **Print** можно получить копию таблицы на бумаге.

Для возврата в предыдущее окно нужно нажать клавишу **Exit**.



X	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4	Y 5	Y 6	
Temperature	FeS2	Fe0.877S	S2(g)	FeS	N2(g)	S3(g)	
2.73150E+02	1.00000E+00	2.81570E-10	1.80690E-16	2.00000E-10	1.00000E-01	2.16160E-18	2.840
2.98150E+02	1.00000E+00	2.86360E-10	8.50360E-15	2.00000E-10	1.00000E-01	1.25030E-16	7.288
3.23150E+02	1.00000E+00	2.91590E-10	2.17910E-13	2.00000E-10	1.00000E-01	3.79720E-15	1.578
3.48150E+02	1.00000E+00	2.97340E-10	3.45580E-12	2.00000E-10	1.00000E-01	6.92550E-14	2.964
3.73150E+02	1.00000E+00	3.03670E-10	3.72500E-11	2.00000E-10	1.00000E-01	8.36930E-13	4.927
3.98150E+02	1.00000E+00	3.10600E-10	2.92850E-10	2.00000E-10	1.00000E-01	7.21800E-12	7.368
4.23150E+02	1.00000E+00	3.17740E-10	1.77370E-09	2.00000E-10	1.00000E-01	4.70720E-11	1.005
4.48150E+02	1.00000E+00	3.25150E-10	8.64170E-09	2.00000E-10	1.00000E-01	2.43110E-10	1.270
4.73150E+02	1.00000E+00	3.33460E-10	3.50630E-08	2.00000E-10	1.00000E-01	1.03190E-09	1.504
4.98150E+02	1.00000E+00	3.42890E-10	1.21720E-07	2.00000E-10	1.00000E-01	3.70460E-09	1.682
5.23150E+02	1.00000E+00	3.53700E-10	3.68730E-07	2.00000E-10	1.00000E-01	1.14760E-08	1.777
5.48150E+02	1.00000E+00	3.66280E-10	9.84880E-07	2.00000E-10	1.00000E-01	3.09150E-08	1.742
5.73150E+02	1.00000E+00	3.81110E-10	2.31180E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	7.16010E-08	1.509
5.98150E+02	1.00000E+00	3.98870E-10	4.63650E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	1.35940E-07	1.027
6.23150E+02	1.00000E+00	4.20710E-10	7.43150E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	1.90540E-07	4.366
6.48150E+02	1.00000E+00	5.26320E-10	9.13530E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	1.84650E-07	1.001
6.73150E+02	1.00000E+00	5.79260E-10	9.65690E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	1.46420E-07	1.712
6.98150E+02	1.00000E+00	6.52030E-10	9.80400E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	1.11810E-07	2.987
7.23150E+02	1.00000E+00	7.58250E-10	9.86360E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	8.59760E-08	5.758
7.48150E+02	1.00000E+00	9.27750E-10	9.89720E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	6.70760E-08	1.234
7.73150E+02	1.00000E+00	1.24090E-09	9.91960E-06	2.00000E-10	1.00000E-01	5.31210E-08	2.922
7.98150E+02	9.98760E-01	1.24250E-03	5.35050E-04	1.24310E-04	1.00000E-01	1.68150E-05	1.170
8.23150E+02	9.95530E-01	4.44010E-03	1.81110E-03	4.72360E-04	1.00000E-01	8.44910E-05	1.241
8.48150E+02	9.83950E-01	1.58450E-02	5.88840E-03	1.78600E-03	1.00000E-01	3.98500E-04	1.184
8.73150E+02	9.33790E-01	6.49720E-02	2.00220E-02	7.73440E-03	1.00000E-01	1.92440E-03	1.113

Рис. 4.12. Таблица расчетной диаграммы

5. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Определение равновесного состава и свойств термодинамической системы по известным свойствам ее исходных составляющих является прямым и наиболее распространенным типом задач ТДМ, представляющих наибольшую ценность для химии, в том числе и аналитической, металлургии, технологии неорганических материалов [1, 2]. Основными целями ТДМ являются решение конкретных практических задач, установление новых закономерностей поведения и взаимодействия веществ, получение справочной информации. Сюда относятся: определение состава и свойств в химических реагирующих системах; выделение реакций, ответственных за образование наиболее представительных компонентов и фаз системы; определение характеристик и температурной последовательности химических и фазовых превращений в конденсированных средах; прогнозирование образования фаз и компонентов; проверка применимости допущений, заложенных в алгоритмы программ полного термодинамического анализа; методики ТДМ и ТДМ модели.

5.1. Этапы термодинамического моделирования [1, 2]

5.1.1. Постановка задачи исследования

Смыслом этапа является необходимость трансформации какой-либо задачи, стоящей перед исследователем, в вид удобный или возможный для ее ТДМ, т.е. в первую очередь к заданию определения равновесного состава и свойств системы. Самым главным при постановке задачи является отыскание возможности представить изучаемую систему в каком либо процессе близкой к равновесному (квазиравновесному) состоянию, однородной, с устойчивыми и определенными термодинамическими параметрами.

5.1.2. Выяснение всех возможных форм существования веществ в системе, определение термодинамических функций компонентов системы и введение в банк свойств

Потенциально возможные в равновесии газообразные и конденсированные вещества представляют собой все элементы и все сочетания из присутствующих в системе элементов, которые устойчивы в заданном интервале температур и давлений. Анализ значимости присутствия отдельных индивидуальных веществ в системе обязательно необходимо связывать с целью поставленной задачи. Если для решения поставленной задачи учет присутствия какого-либо компонента мало значим, то его можно исключить из расчетов, что позволит сэкономить расчетное время. Следовательно, постановка задачи может оказать существенное влияние на задаваемый и рассчитываемый состав системы. Возможно и обратное влияние.

Наиболее благоприятен случай, когда термодинамические функции всех компонентов известны, являются внутренне согласованными, имеются оценки погрешности их определения (данные ИВТАНТЕРМО). При отсутствии данных о свойствах конденсированного раствора можно: полагать, что каждое индивидуальное конденсированное вещество образует отдельную фазу (т.е. в системе нет растворов); предположить, что образуется идеальный раствор из исходных компонентов; определить избыточные термодинамические функции смешения между конденсированными индивидуальными веществами. При отсутствии данных о свойствах конденсированных или газообразных индивидуальных веществ, учет которых в расчетах равновесия обязательно необходим, нужно найти в литературе необходимые термодинамические данные (энтальпию образования, уравнение теплоемкости или уравнение для $\Phi(T)$) и пересчитать их по указанию преподавателя в вид, соответствующий форме представления в программном комплексе.

5.1.3. Конкретизация задачи термодинамического моделирования

Информация, полученная при выполнении разд. 5.1.2 требует, как правило, снова возвращения к конкретизации постановки задачи, путем уточнения диапазонов варьирования термодинамических параметров, обязательно учитываемых в расчетах индивидуальных веществ и составляющих конденсированных растворов.

5.1.4. Выбор оптимальной методики термодинамического моделирования

При последовательном выполнении этапов происходит формирование самой методики ТДМ. Суть методики состоит в том, что в результате оптимального использования возможностей программного комплекса, применения различных приемов, процедур и допущений получить после расчетов на ЭВМ результаты, максимально близкие к исследуемому реальному процессу или реальной системе.

Методика может быть строго индивидуальной и применяться для решения одной единственной задачи; может быть общей для ряда подобных задач или сочетать общие процедуры и индивидуальные особенности, присущие процессу. Методики ТДМ, разработанные применительно к изучению термохимических процессов в ряде источников атомизации и возбуждения спектров, приведены в разд. 6.

5.1.5. Составление директивных указаний (команд) для решения задач на ЭВМ

Примеры составления директив для решения задач приведены в разд. 2.3.1 и 4.2. В зависимости от решаемой задачи и удобств, предоставляемых пользователю программных комплексов, могут использоваться различные директивы и их сочетания.

5.1.6. Выполнение расчетов

Математическое решение задачи сводится к отысканию максимума энтропии или минимума энергии Гиббса системы (разд. 1 и 3). Для термодинамических систем, состоящих из индивидуальных фаз и (или) идеальных растворов такой экстремум существует, и он является единственным. В системах с неидеальными растворами возможно появление локальных максимумов из-за расслаивания фаз. Для слабо выпуклых функций при заданном и ограниченном числе итераций (обычно 150) достижение экстремума не всегда возможно.

Решение получают в виде распечаток числовых таблиц (разд. 2.4.3 и 4.4). Эти сведения требуют расшифровки.

5.1.7. Расшифровка и обработка распечаток ЭВМ. Получение результата

Пример распечатки приведен в разд. 2.4.1. Информация, содержащаяся в распечатках, обычно превышает требуемую пользователю по условиям задачи. Поэтому распечатка является важнейшим первичным документом компьютерного эксперимента. Содержание этого этапа подробнее рассмотрено на конкретных примерах в разд. 6.

5.1.8. Анализ достоверности результатов моделирования

Применимость и распространенность ТДМ обусловлена достоверностью получаемых в результате ТДМ сведений.

Основными источниками погрешностей ТДМ являются: допущение о том, что термодинамическая система (или ее часть) является равновесной, т.е. насколько реальная моделируемая система близка к равновесному состоянию; допущения алгоритма программы полного термодинамического анализа (разд. 1 и 3); неточность и несогласованность термодинамических и термохимических свойств компонентов системы; недостаточность, неполнота представительности компонентов в системе; применение некорректных методик ТДМ.

Достоверность результатов ТДМ можно оценивать по следующим критериям:

1. Расчетное априорное определение погрешности состава и свойств системы с учетом всех источников ошибок при условии, что система находится в равновесии и выбранная методика ТДМ является оптимальной для решения взятой конкретной задачи;

2. Сравнивание результатов ТДМ с достоверными экспериментальными сведениями. Для проверки желательно использование обоих критериев, но наиболее доступным является второй, опирающийся на собственные или опубликованные другими авторами экспериментальные данные.

Процесс получения необходимой и достоверной информации с помощью метода ТДМ не является легким и требует привлечения самых разнообразных сведений об исследуемой системе, знания ее особенностей. Для различных задач разные этапы ТДМ могут или упрощаться или усложняться.

5.2. Методические рекомендации по проведению моделирования

Для успешного проведения ТДМ в работах [1, 2] рекомендуются следующие правила.

а. При значительном количестве возможных компонентов в системе часть из них, о которых априорно известно, что они не влияют принципиально на поведение целевого продукта, могут быть удалены из системы или объединены с компонентами, свойства которых близки. Если нельзя заранее быть уверенным, что удаление их не влияет на результат, то возможно выполнение ТДМ с поочередным удалением каждого из компонентов или группы компонентов.

б. В системе, для которой известно пространственное распределение фаз в конкретном устройстве и значения параметров, возможно ТДМ для ряда локальных квазиравновесных подсистем с ограниченным числом компонентов и фаз. Если известен градиент температур (и давлений) и распределение

веществ в пространстве какого-либо реактора (устройства), то можно выделить условные зоны, в которых предполагается постоянство двух термодинамических параметров, выполнить ТДМ для каждой зоны и представить картину процесса в его равновесном приближении.

в. При очень низком содержании в системе интересующих исследователя веществ не всегда удается выполнение ТДМ (ограничение в программном комплексе на исходное минимальное содержание элемента). В этом случае целесообразно увеличить содержание этого вещества до такой величины, которая позволит выполнить ТДМ, выполнить расчет при ступенчатом росте содержания компонента и выяснить принципиальное поведение и взаимодействие этого вещества с другими компонентами системы, провести возможную экстраполяцию на заданное исходное количество целевого вещества.

г. ТДМ сложного многоступенчатого процесса можно выполнить, разделив его на ряд отдельных, логически связанных стадий. Для каждой стадии проводятся индивидуальные расчеты, причем конечный равновесный состав и свойства предыдущей стадии будут исходными условиями для осуществления ТДМ последующей стадии.

д. Если для непрерывного процесса в стационарном состоянии известны значения потоков всех исходных веществ, то массовое отношение исходных потоков веществ позволяет задать исходный состав рабочего тела.

е. Во многих случаях целесообразно провести первоначально ТДМ без учета образования растворов для выявления наиболее значимых компонентов систем.

ж. Для уменьшения времени расчетов на ЭВМ и выявления наиболее низкой температуры, при которой и заданном числе итераций в системе достигается равновесное состояние, рекомендуется проводить расчеты, начиная с самых высоких температур с отрицательным шагом по температуре.

з. Возможен вариант представления сложной реальной системы двумя или более параллельными равновесными подсистемами, каждая из которых может быть представлена своими термодинамическими параметрами и составом, и каждая условно независима от других.

и. Если при выполнении расчетов не достигнуто равновесное состояние вследствие недостаточного числа итерационных циклов, то необходимо обратиться за рекомендациями к преподавателю.

6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИЛОЖЕНИИ К ЗАДАЧАМ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ

6.1. Процессы в пламенах

ТДМ позволяет определять адиабатическую температуру горения и равновесный состав пламен, устанавливать эффективность атомизации и ионизации элементов, степень их связывания в различные молекулярные соединения, переходить к зависимостям аналитического сигнала от стехиометрии пламен, устанавливать относительные пределы обнаружения элементов и др. [6, 7].

При ТДМ пламена рассматриваются как квазиравновесные термодинамические системы со стационарным расходом горючего газа, окислителя и анализируемого раствора, что позволяет задавать исходный состав термодинамической системы численно равным массовой (г/мин, моль/мин) скорости расхода компонентов. Основные допущения: отсутствие поступления кислорода из окружающего воздуха; давление P = 0,101 МПа (или заданное); равномерное распределение равновесных компонентов по пламени.

Например, требуется изучить термохимические процессы атомизации группы элементов (список задается преподавателем) в пламени ацетилен -

оксид азота (I) и подобрать оптимальные условия атомно-абсорбционного определения данных элементов. Предполагается, что базы термодинамических данных индивидуальных веществ достаточно для проведения расчетов равновесия, а сигнал атомарного поглощения пропорционален концентрации атомов изучаемых элементов в пламени.

Для решения задачи с использованием программного комплекса АСТРА.4 предлагается следующий алгоритм ТДМ.

1. Записывают стехиометрическое уравнение горения компонентов топливной смеси до устойчивых конечных продуктов (CO_2, H_2O, N_2):

$$C_2H_2 + 5N_2O = 2\ CO_2 + H_2O + 5N_2 \qquad (6.1)$$

Молярное соотношение окислитель/горючий газ характеризуется показателем α и для уравнения (6.1) принимается $\alpha = 1.0$. На практике обычно используют пламена с $\alpha = 0{,}2\text{-}1{,}5$.

2. Задаются расходом окислителя, например, $V(N_2O) = 10$ л/мин. Тогда для уравнения (6.1) расход топлива будет $V(C_2H_2) = 2$ л/мин. Расход топлива для произвольного значения α составляет: $V(C_2H_2) = 2/\alpha$, л/мин. Намечают значения α, при которых будет производиться расчет: обычный шаг варьирования $\alpha = 0.05 - 0.1$. Определяют расходы $V(C_2H_2)$ для всех намеченных значений α. Переводят объемные расходы газов (л/мин) в массовые (г/мин).

3. Задаются расходом анализируемого раствора в распылителе Q (мл/мин), эффективностью распылительной системы η и определяют скорость введения аэрозоля в пламя $V(H_2O) = Q \cdot \eta$, г/мин.

4. Находят в справочной литературе [8] энтальпии образования $\Delta H_{298}(X)$ исходных составляющих X топливной смеси с учетом агрегатного состояния. Пересчитывают энтальпию образования в полную энтальпию $I(X)$ с необходимой размерностью кДж/кг или ккал/кг (пример 6.1).

Пример 6.1

Пересчет энтальпии образования воды в ее полную энтальпию

$$I(H_2O) = [1000/MB(H_2O)]\cdot\Delta H_{298}(H_2O),$$

Здесь $MB(H_2O)$ - молекулярный вес воды.

4. Составляют список директив для расчета, задают два термодинамических параметра и исходный состав рабочего тела, численно равный массовой скорости введения исходных составляющих в пламя, г/мин (пример 6.2):

Пример 6.2

```
<INTE<PRTE<PRFULL<ION<PRP>
P=1.0,I=0,
(19.64%N2O[445.45]),(2.32%C2H2[2084.6]),(0.25%H2O[-3794.4]);
```

6. Вводят исходную информацию в ЭВМ и рассчитывают свойства и равновесный состав термодинамической системы. Аналогичные расчеты выполняют для всех намеченных значений α. Для сравнения рекомендуется провести расчеты, как в присутствии, так и в отсутствии аэрозоля анализируемого раствора, что позволяет выяснить влияние растворителя на характеристики пламени.

7. По распечаткам строят графики зависимостей адиабатической температуры T, показателя n_T/n_{298} и логарифмов парциального давления основных равновесных компонентов пламени от значения α. Показатель n_T/n_{298} характеризует изменение молярного содержания горючей смеси n_T при температуре T (в распечатке n_T соответствует величина **M**, моль/кг), по сравнению с исходным молярным содержанием смеси n_{298}**,** моль/кг :

$$n_{298} = \{[m(N_2O)/MB(N_2O)] + [m(C_2H_2)/MB(C_2H_2)] + [m(H_2O)/MB(H_2O)]\}* 1000/[m(N_2O) + m(C_2H_2) + m(H_2O)]\},$$

где m(X) - массовая скорость введения компонента X в пламя, г/мин.

8. Анализируют полученные результаты на достоверность и, исходя из адиабатических температур горения и равновесного состава пламени, делают общие заключения о возможности применения пламени для атомизации различных элементов.

9. Задают концентрацию исследуемых элементов Me в анализируемом растворе C(Me) (г/мл) и определяют их массовую скорость введения в пламя: V(Me) = C(Me)·V(H_2O), г/мин.

10. Задают необходимые директивы, термодинамические параметры (с учетом вышеустановленных адиабатических температур горения) и исходные составы термодинамических систем в присутствии изучаемых элементов (пример 6.3):

Пример 6.3

```
<INTE<PRTE<LIST<PRFULL<ION<PRM>
      P=1.0,T=3116,
(19.64%N2O),(2.32%C2H2),(0.25%H2O),(0.00005%AG),(0.00005%AL);
```

11. Выполняют расчеты равновесного состава пламен для всех намеченных значений α и изучаемых элементов.

12. По распечаткам, индивидуально для каждого элемента Me, строят графические зависимости lg[n(MeX)] = $f(\alpha)$, где n(MeX) - содержание индивидуального вещества MeX в смеси, моль/кг.

13. Рассчитывают для каждого значения α эффективность атомизации всех элементов β(Me) = n(Me)/$\sum$Me, где n(Me) - содержание атомов Me в термодинамической системе, моль/кг; $\sum$Me - общее содержание (из распечатки) элемента Me в термодинамической системе, моль/кг. Строят для всех элементов графики зависимостей β(Me) = $f(\alpha)$.

14. Рассчитывают значения аналитического сигнала элемента A(Me) для каждого значения α:

$$A(\text{Me}) = \{[n(\text{Me})/M]/[T/298)\cdot V_{\Sigma}\,(n_{\text{T}}/n_{298})]\} \qquad \{[g_{\text{Me}}\cdot\exp(-E_{\text{Me}}/kT)]/Z_T(\text{Me})\},$$

где V_{Σ} - суммарный исходный расход газов, л/мин; g_{Me} и $E_{\text{ме}}$ - статистический вес и энергия нижнего энергетического уровня аналитической линии элемента (из справочников); k - постоянная Больцмана; Z_T(Me) - сумма по состояниям для атомов Me при температуре T (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Исходные данные для расчета атомарного сигнала поглощения и относительной чувствительности определения элементов в пламенах

Элемент	λ, нм	E_{Me}, эВ	g_{Me}	Z_T(Me) при Т, К							
				1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Ag	238.1	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Al	309.3	0.01	2	5.59	5.69	5.75	5.79	5.86	5.88	5.90	5.92
As	193.7	0	4	4	4	4.01	4.06	4.12	4.21	4.33	4.48
Au	342.8	0	2	2	2.01	2.03	2.07	2.14	2.22	2.32	2.44
B	249.7	0.002	2	5.94	5.95	5.96	5.97	5.97	5.98	5.98	5.99
Ba	553.6	0	1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.02	1.05	1.10	1.17
Be	234.9	0	1	1	1	1	1	1	1	1.01	1.02
Bi	223.1	0	4	4	4	4	4.02	4.05	4.09	4.15	4.22
Ca	422.7	0	1	1	1	1	1.01	1.02	1.05	1.10	1.17
Cd	228.8	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ce	520.0	0	1	31	40	55.77	75.03	97.36	122.88	151.71	183.96
Co	240.7	0	10	16.53	19.30	21.95	24.47	26.86	29.16	31.38	33.58
Cr	357.9	0	7	7.01	7.10	7.30	7.65	8.14	8.76	9.50	10.40
Cs	852.1	0	2	2	2	2.01	2.03	2.08	2.17	2.30	2.49
Cu	324.8	0	2	2	2	2.01	2.02	2.08	2.14	2.23	2.33
Eu	459.1	0	8	8	8.01	8.04	8.17	8.45	8.95	9.73	10.84
Fe	248.3	0	9	17.94	19.5	20.70	21.95	23.24	24.63	26.14	27.80
Ga	287.4	0	2	3.81	4.21	4.48	4.69	4.85	4.97	5.07	5.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gd	328.4	0	5	22.92	26.89	30.75	34.91	39.73	45.43	52.18	60.14
Ge	265.2	0.17	1	4.05	4.85	5.48	6.00	6.45	6.85	7.21	7.54
Hf	307.3	0	5	5.85	6.78	7.85	9.02	10.11	11.337	12.58	13.86
Hg	253.6	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
In	303.9	0	2	2.48	2.81	3.12	3.38	3.61	3.80	3.97	4.12
Ir	208.9	0	10	10.77	11.67	12.75	13.94	15.23	16.61	18.07	19.62
K	766.5	0	2	2	2	2	2.01	2.03	2.07	2.12	2.20
La	550.1	0	4	7.32	9.41	11.70	14.16	16.78	19.55	22.48	25.60
Li	670.8	0	2	2	2	2	2	2.01	2.03	2.05	2.09
Mg	285.2	0	1	1	1	1	1	1	1	1.01	1.02
Mn	279.5	0	6	6	6	6	6.01	6.04	6.10	6.21	6.39
Mo	313.3	0	7	7	7.01	7.04	7.14	7.33	7.66	8.17	8.89
Na	589.0	0	2	2	2	2	2	2	2.01	2.03	2.05
Nb	334.4	0	2	25.0	28.0	31.10	35.16	39.0	43.3	46.0	52.8
Nd	463.4	0	9	14.72	18.34	26.32	33.69	43.38	56.0	72.05	91.89
Ni	232.0	0	9	20.22	22.70	24.71	26.35	27.73	28.90	29.94	30.88
Os	290.9	0	8	9.59	10.41	11.50	12.80	14.29	15.95	17.79	19.80
P	213.6	0.003	4	4.0	4.0	4.01	4.04	4.10	4.17	4.28	4.41
Pb	283.3	0	1	1	1.01	1.05	1.10	1.18	1.29	1.42	1.56
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pd	247.6	0	1	1.01	1.08	1.23	1.46	1.77	2.12	2.52	2.94
Pr	495.1	0	5	14.81	19.17	25.79	35.38	48.39	65.06	85.47	109.6
Pt	265.9	0	7	13.47	14.90	15.96	16.86	17.65	18.38	19.08	19.77
Rb	780.0	0	2	2	2	2.01	2.02	2.04	2.08	2.15	2.25
Rh	343.5	0	10	12.79	14.71	16.69	18.66	20.62	22.58	24.54	26.50
Ru	349.9	0	11	16.01	18.49	20.93	23.46	26.14	29.02	32.10	35.38
Sb	206.8	0	4	4	4.01	4.05	4.12	4.23	4.37	4.54	4.73
Sc	391.2	0	4	9.11	9.33	9.49	9.69	9.998	10.42	11.02	11.93

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Se	196.0	0	5	5.53	5.88	6.21	6.50	6.77	7.03	7.27	7.49
Si	251.6	0.03	1	7.83	8.15	8.39	8.63	8.85	9.06	9.26	9.45
Sm	429.7	0.5	1	9.09	12.27	15.28	18.16	21.03	24.00	27.15	30.53
Sn	224.6	0	1	1.78	2.32	2.86	3.38	3.88	4.33	4.77	5.18
Sr	460.7	0	1	1	1	1	1.01	1.03	1.07	1.11	1.24
Ta	271.5	0	4	5.4	6.3	7.47	8.9	10.8	12.5	14.7	17.1
Te	214.3	0	5	5.04	5.14	5.28	5.44	5.64	5.84	6.05	6.26
Ti	365.3	0.05	5	17.22	18.34	19.47	20.75	22.23	23.88	25.65	27.53
Tl	276.8	0	2	2	2.02	2.04	2.10	2.16	2.24	2.33	2.43
V	318.4	0	4	24.36	28.34	31.80	34.97	38.10	41.35	44.85	48.76
W	255.1	0	1	3.0	3.9	4.91	6.354	7.5	9.3	10.8	12.7
Zn	213.9	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zr	360.1	0.15	5	13.0	14.5	17.29	20.03	23.0	26.6	29.0	34.3
Y	410.2	0	4	7.61	8.11	8.49	8.86	9.32	9.92	10.70	11.69

15. Максимальное значение сигнала A(Me) данного элемента в изучаемом диапазоне α приравнивают к 0,2 и нормируют относительно него все остальные значения A(Me) для других α. Строят графическую зависимость для нормированных значений $A(\text{Me}) = f(\alpha)$.

16. Рассчитывают для всех α A(Me) для всех α и строят графики нормированных значений $A(\text{Me}) = f(\alpha)$ для остальных изучаемых элементов.

17. Анализируют совместно для каждого элемента зависимости $A(\text{Me}) = f(\alpha)$, $\lg[n(\text{MeX})] = f(\alpha)$ и $\beta(\text{Me}) = f(\alpha)$, делают заключение о возможности определения изучаемых элементов методом атомно-абсорбционного анализа в данном пламени и выбирают оптимальный состав пламени $\alpha_{\text{опт}}$, обеспечивающий максимальный сигнал поглощения. Пример таких выбранных оптимальных условий определения элементов для пламен ацетилен – оксид азота (I) и ацетилен – воздух приведен в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Оптимальные условия определения различных элементов в пламенах ацетилен – оксид азота (I) и ацетилен – воздух

Элемент	**Ацетилен – оксид азота (I)**					**Ацетилен – воздух**				
	$\alpha_{опт}$	T, К	β (Me)	V_Σ, л/мин	n_T/n_{298}	$\alpha_{опт}$	T, К	β (Me)	V_Σ, л/мин	n_T/n_{298}
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
Ag	0.35	2958	1.0	15.71	1.3	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
Al	0.32	2925	0.87	16.13	1.28	Не рекомендуется				
As	0.32	2925	0.96	16.13	1.28	0.35	2076	0.9	12.39	1.2
Au	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
B	0.35	2958	0.42	15.71	1.3	Не рекомендуется				
Ba	0.30	2880	0.14	16.54	1.29	Не рекомендуется				
Be	0.35	2958	0.84	15.71	1.3	Не рекомендуется				
Bi	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
Ca	0.34	2970	0.88	15.88	1.3	Не рекомендуется				
Cd	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
Ce	0.30	2880	0.76	16.54	1.29	Не рекомендуется				
Co	0.37	3050	0.92	15.41	1.31	0.6	2420	0.86	11.39	1.05
Cr	0.40	3057	0.98	14.48	1.29	0.35	2076	1.0	12.39	1.2
Cs	0.37	3050	0.01	15.41	1.31	0.35	2076	0.88	12.39	1.2
Cu	0.37	3050	0.98	15.41	1.31	0.6	2420	0.96	11.39	1.05
Eu	0.30	2880	0.99	16.54	1.29	Не рекомендуется				
Fe	0.34	2970	1.0	15.88	1.3	0.35	2076	1.0	12.39	1.2
Ga	0.34	2970	0.98	15.88	1.3	0.35	2076	0.94	12.39	1.2
Gd	0.31	2920	0.81	16.29	1.27	Не рекомендуется				
Ge	0.35	2958	0.99	15.71	1.30	0.30	2117	0.95	12.79	1.25
Hf	0.45	3148	0.62	14.46	1.25	Не рекомендуется				
Hg	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
In	0.37	3050	0.98	15.41	1.31	0.35	2076	0.97	12.39	1.20
Ir	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	0.17	11.39	1.05
K	0.37	3050	0.17	15.41	1.31	0.4	2170	0.97	12.09	1.16
La	0.30	2900	0.15	16.40	1.25	Не рекомендуется				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Li	0.37	3050	0.84	15.41	1.31	0.35	2076	0.98	12.39	1.20
Mg	0.35	2958	0.99	15.71	1.30	0.45	2250	1.0	11.86	1.13
Mn	0.37	3050	0.99	15.41	1.31	0.50	2317	1.0	11.67	1.11
Mo	0.35	2958	0.99	15.71	1.30	0.25	2100	0.04	13.40	1.30
Na	0.40	3057	0.71	14.88	1.29	0.6	2420	0.99	11.39	1.05
Nb	0.35	2958	0.80	15.71	1.30	Не рекомендуется				
Nd	0.31	2920	0.30	16.29	1.27	Не рекомендуется				
Ni	0.37	3050	0.96	15.41	1.31	0.6	2420	0.91	11.39	1.05
Os	0.31	2920	0.99	16.29	1.27	Не рекомендуется				
P	0.34	2970	0.66	15.88	1.3	Не рекомендуется				
Pb	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
1	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Pd	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.5	2317	1.0	11.67	1.11
Pr	0.32	2925	0.9	16.13	1.28	Не рекомендуется				
Pt	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.55	2374	0.86	11.52	1.08
Rb	0.37	3050	0.06	15.41	1.31	0.35	2076	0.96	12.39	1.20
Rh	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	0.90	11.39	1.05
Ru	0.34	2985	1.0	15.88	1.30	0.6	2420	0.30	11.39	1.05
Sb	0.37	3050	0.99	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
Sc	0.31	2920	0.99	16.29	1.27	Не рекомендуется				
Se	0.37	3050	0.91	15.41	1.31	0.6	2420	0.87	11.39	1.05
Si	0.35	2958	0.54	15.71	1.30	Не рекомендуется				
Sm	0.32	2925	0.93	16.13	1.28	Не рекомендуется				
Sn	0.35	2958	0.92	15.71	1.3	0.35	2076	0.90	12.39	1.2
Sr	0.34	2970	0.76	15.88	1.30	0.35	2076	0.98	12.39	1.2
Ta	0.35	2958	0.12	15.71	1.30	Не рекомендуется				
Te	0.37	3050	0.97	15.41	1.31	0.6	2420	0.95	11.39	1.05
Ti	0.35	2958	0.98	15.71	1.30	Не рекомендуется				
Tl	0.35	2958	0.77	15.71	1.30	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
V	0.35	2958	0.95	15.71	1.30	Не рекомендуется				
W	0.36	3020	0.66	15.60	1.30	Не рекомендуется				
Zn	0.37	3050	1.0	15.41	1.31	0.6	2420	1.0	11.39	1.05
Zr	0.35	2958	0.71	15.71	1.30	Не рекомендуется				
Y	0.32	2925	0.9	16.13	1.28	Не рекомендуется				

6.2. Термическое разложение конденсированных веществ и их смесей

Рекомендуется следующий исходный состав рабочего тела: моль вещества (смесь реагирующих веществ, приведенная к условному молю) + моль инертного газа (любого необходимого газа или смеси газов, приведенной к условному молю) [1, 9] Примесный состав газов в расчетах можно не учитывать. Общее давление в системе равно атмосферному (или любому заданному). Шаг расчета в изучаемом температурном интервале должен составлять 50-100 К (кроме особых случаев уточнения характеристик химических превращений в конденсированной фазе и перехода «жидкость – газ», где нужно использовать минимальный шаг 10 К).

В случае систем с одним конденсированным исходным веществом, образованным элементами устойчивой валентности (валентное состояние элементов, образующих соединение, до температуры завершения перехода «жидкость – газ» остается постоянным) расчет для определения состава и образующихся фаз конденсированных веществ выполняется без учета образования растворов. Затем проводится выбор исходных компонентов конденсированных растворов, определение температурных областей их существования и выполняются расчеты с учетом образования отдельных фаз и растворов в каждой из выделенных областей. Для систем с одним веществом, элементы которого способны образовывать конденсированные соединения различной валентности, или смесей подобных веществ первоначальные расчеты проводятся без учета образования растворов во всем температурном интервале. Затем осуществляется выбор компонентов растворов, оцениваются температурные интервалы существования твердых, жидких растворов и повторяются расчеты с учетом их образования.

Эти рекомендации можно использовать при изучении газовой коррозии материалов, определении давления паров при сублимации и испарении различных твердых и жидких веществ, термическом разложении разнообразных веществ и их смесей в атмосфере инертного газа.

6.3. Термохимические процессы при электротермической атомизации элементов в графитовой печи

Для проведения ТДМ термохимических процессов в графитовой печи приняты следующие основные допущения [10, 11].

- в неравновесной термодинамической системе графитовой печи можно выделить квазиравновесные подсистемы, соответствующие основным стадиям термохимического преобразования аналита, пробы и химического модификатора;
- проба с матрицей и химическим модификатором на поверхности атомизатора (испарителя) представляет собой достаточно «толстый», по сравнению с параметрами кристаллической решетки, слой (рис. 6.1), в котором нижняя зона (Б) контактирует и химически взаимодействует с материалом поверхности, а верхняя (А) – нет;

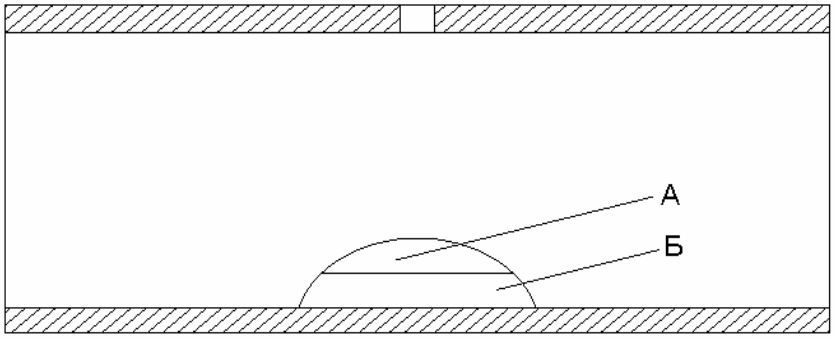


Рис. 6.1. Двузонная модель конденсированного слоя пробы на поверхности графитовой печи

- состав выделяемых в графитовой печи подсистем соответствует реальным соотношениям ее компонентов, причем для зоны пробы, контактирующей с материалом поверхности атомизатора, принимается соотношение (углерод/проба) = 10;
- термохимические процессы в каждой из этих подсистем рассматриваются в строгой последовательности преобразований компонентов пробы и химического модификатора: сушка (раствор), пиролиз и начальный период атомизации (сухой остаток), конечный период атомизации (газовая фаза атомизатора); конечный конденсированный равновесный состав предыдущей подсистемы является исходным составом для последующей подсистемы;

- аналит равномерно распределен в зонах «толстой» пробы с матрицей и химическим модификатором;
- между всеми компонентами подсистем (аналит, матрица пробы, материал поверхности атомизатора или испарителя, атмосфера атомизатора) возможны любые химические реакции, вероятность осуществления которых определяется термодинамическими характеристиками составляющих системы, с образованием индивидуальных веществ и ограниченных разбавленных конденсированных растворов;
- на стадиях сушки, пиролиза и в начальном периоде стадии атомизации аналит входит в состав разбавленных конденсированных растворов на основе соответствующих соединений матрицы и/или химического модификатора (соли, оксиды, карбиды, металлы и др.);
- аналит испаряется из индивидуального соединения или/и разбавленного конденсированного раствора и покидает место испарения преимущественно конвективным путем;
- зависимость скорости потери аналита от концентрации аналита в индивидуальном соединении или разбавленном конденсированном растворе с химическим модификатором и/или матрицей пробы пропорциональна равновесному давлению паров аналита над смесью и его концентрации.

В табл. 6.3 представлен исходный химический состав термодинамических подсистем для проведения ТДМ термохимических процессов в графитовой печи в присутствии химического модификатора и/или матрицы пробы.

6.3.1. Стадия пиролиза

Термохимические процессы, происходящие с конденсированной пробой на поверхности графитовой печи, в первую очередь определяют температуру стадии пиролиза изучаемого элемента и форму его основных потерь на данной стадии.

Таблица 6.3

Исходный химический состав термодинамических подсистем для ТДМ термохимических процессов в графитовой печи для изучаемых образцов, содержащих химический модификатор и/или матрицу пробы (моль)

Исходный компонент	**Термодинамическая подсистема**		
	Зона контакта пробы с поверхностью атомизатора	**Зона поверхности пробы**	**Аналитическая зона графитовой печи**
Аналит	0,5 от экспериментального или прогнозируемого количества	0,5 от экспериментального или прогнозируемого количества	Расчетное количество, переходящее с ростом температуры атомизатора в газовую фазу печи из двух зон конденсированного слоя пробы
Матрица пробы	0,5 от эксперимен-тального или прогнозируемого количества	0,5 от эксперимен-тального или прогнозируемого количества	Расчетное количество, переходящее с ростом температуры атомизатора в газовую фазу печи из конденсированного слоя пробы, оставшегося после стадии пиролиза
Химический модификатор	0,5 от экспериментального или прогнозируемого количества	0,5 от экспериментального или прогнозируемого количества	Расчетное количество, переходящее с ростом температуры атомизатора в газовую фазу печи из конденсированного слоя пробы, оставшегося после стадии пиролиза
Углерод атомизатора	Десятикратный избыток над матрицей пробы	Не учитывается	Количество, соответствующее парциальному давлению паров углерода при текущей температуре атомизации в реальном объеме атомизатора
Защитная атмосфера	Количество газа, протекающее через внутреннюю полость атомизатора за время протекания стадии	Количество газа, протекающее через внутреннюю полость атомизатора за время протекания стадии	Количество газа, заполняющего трубчатый графитовый атомизатор при текущей температуре атомизации
Примесный состав атмосферы	Не учитывается	Не учитывается	Экспериментальное или прогнозируемое количество всех компонентов

Расчеты полного химического состава проводят раздельно для двух зон слоя пробы (рис. 6.1) при атмосферном давлении (0,1 МПа) с шагом по температуре 50-200 ^{0}C в диапазоне от 100 до 2000 ^{0}C. Исходный качественный и количественный состав термодинамических подсистем задают согласно табл. 6.1. Предполагается, что в начальный момент стадии пиролиза компоненты пробы присутствуют на поверхности электротермического атомизатора в виде оксидов или термически устойчивых солей. При необходимости методом ТДМ может быть рассчитан состав сухого остатка пробы после стадии высушивания.

При проведении ТДМ на стадии пиролиза в графитовой печи рекомендуется следующий алгоритм [11].

1. Для определения возможности образования на стадии пиролиза конденсированных растворов и их состава, первоначально расчеты равновесия для каждой зоны «толстого» слоя пробы нужно осуществлять при условии, что каждое конденсированное вещество образует в рассматриваемом температурном интервале отдельную фазу. Выполняют расчет в соответствии с последовательностью термических преобразований вещества конденсированной пробы: если выясняется, что при каких-то температурах меняется форма существования аналита на поверхности атомизатора (например, оксид элемента преобразуется в карбид или металл), то для расчета равновесного состава системы при более высокой температуре необходимо задавать исходный состав системы с учетом возможных термических преобразований. Затем, при учете образования идеальных конденсированных растворов, принимать, что оксиды, как родственные по физико-химическим свойствам вещества, образуют один конденсированный раствор, металлы – другой (в температурной области существования продуктов взаимодействия) и т.д. и вновь выполнять ТДМ.

2. По результатам расчетов изменения состава термодинамических подсистем от температуры для каждой зоны «толстого» слоя пробы строят графические зависимости $\lg[m_{\text{конд}}(\sum\text{MeX})/\sum Me = f(T)$, где $m_{\text{конд}}(\sum\text{MeX})$ - содержание изучаемого элемента в конденсированной фазе в форме различных

индивидуальных соединений MeX и $\sum Me$ – суммарное содержание изучаемого элемента в изучаемой системе, и суммарный график зависимости содержания аналита в конденсированных фазах двух зон слоя пробы (суперпозиция) от температуры. Эти графики наглядно количественно отражают термохимическое поведение аналита на стадии пиролиза и термостабилизирующую способность химического модификатора. В нормированных координатах данные графики соответствуют кривым пиролиза определяемых элементов.

Выбранную по этим графикам наименьшую температуру термодинамической системы, при которой уровень содержания элемента Me в газовой фазе достигает $0{,}01\sum Me$, можно принимать за прогнозируемую температуру стадии пиролиза, т.к. это соответствует минимально обнаруживаемому уровню снижения сигнала поглощения. По графикам и распечаткам выясняют, из какого слоя пробы и в какой основной форме идут потери определяемого элемента на стадии пиролиза.

3. Подбором химического состава модификатора матрицы пробы и его дозировки, изменением материала поверхности атомизатора или атмосферы атомизатора устанавливают при необходимости с помощью ТДМ условия пиролиза, сдвигающие температуру стадии до необходимого значения.

6.3.2. Стадия атомизации

В открытых электротермических атомизаторах, когда газообразные компоненты разлагающейся конденсированной пробы попадают в аналитическую зону с меньшей температурой, степень атомизации элемента определяется именно термохимическими процессами на поверхности атомизатора. В этом случае для проведения ТДМ стадии атомизации элемента рекомендуется следующий порядок действий.

1. Выполняют моделирование термического разложения (разд. 6.3.1) конденсированной пробы от температуры стадии пиролиза до предельных температур работы электротермического атомизатора с шагом 50-100 К без учета

процессов ионизации. Состав рабочего тела необходимо задавать в соответствии с термохимическими преобразованиями состава пробы на стадии пиролиза.

2. Строят по распечаткам зависимости $\lg[n(\mathrm{MeX})] = f(T)$ для каждого изучаемого элемента Me. Здесь $n(\mathrm{MeX})$ - содержание индивидуального вещества MeX в равновесной смеси.

3. Рассчитывают для каждой температурной точки эффективность атомизации элементов $\beta(\mathrm{Me})$ и для каждого элемента строят графические зависимости $\beta(\mathrm{Me}) = f(T)$.

4. Используя зависимости $\beta(\mathrm{Me}) = f(T)$ и $\lg[n(\mathrm{MeX})] = f(T)$, определяют оптимальные температурные условия атомизации элементов и причины снижения $\beta(\mathrm{Me})$ ниже 100 % (если оно наблюдается).

5. При необходимости предлагают методические условия (модификация матрицы, защитной атмосферы или материала поверхности электротермического атомизатора, изменение температурных условий атомизации) для улучшения степени атомизации элементов. Подтверждают это прогнозными результатами ТДМ.

В случае ТДМ термохимических процессов атомизации элементов в условиях полузакрытых атомизаторов (графитовая печь), когда газообразные компоненты разлагающейся конденсированной пробы импульсно попадают в аналитическую зону с высокой температурой и резко отличным составом атмосферы, равновесие во всем объеме электротермического атомизатора не устанавливается. В этом случае проведение ТДМ нужно проводить по следующему алгоритму [10, 12].

1. Разбивают термодинамическую систему графитовой печи на две последовательные подсистемы: слой пробы на поверхности электротермического атомизатора и аналитическую зону со своими температурными границами и различным составом рабочего тела.

2. Выполняют, как описано в разд. 6.3.1, ТДМ для стадии пиролиза и выясняют в какой форме и при какой температуре анализируемый элемент попадает в аналитическую зону.

3. Рассчитывают состав рабочего тела в аналитической зоне с учетом количества аналита Me, мгновенно попадающего в аналитическую зону, количества защитного газа, вмещающегося в электротермический атомизатор при температуре атомизации, и его примесей, а также парциального давления паров материала поверхности атомизатора. Исходный химический состав термодинамической подсистемы аналитической зоны графитовой трубчатой печи с защитной атмосферой аргона квалификации «сорт высший», обычно применяемого в аналитической практике, представлен в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Содержание исходных компонентов в подсистеме аналитической зоны графитовой печи при различной температуре атомизации

Температура	**Содержание исходных компонентов в подсистеме аналитической зоны, моль**					
	Ar	**O**	**N**	**C**	**H_2O**	**Аналит**
1000	$0.96\cdot10^{-5}$	$0.96\cdot10^{-10}$	$4.80\cdot10^{-10}$	0	$8.30\cdot10^{-11}$	Задается по эксперименту или прогнозу
1200	$0.79\cdot10^{-5}$	$0.79\cdot10^{-10}$	$3.95\cdot10^{-10}$	0	$6.87\cdot10^{-11}$	
1400	$0.68\cdot10^{-5}$	$0.68.10^{-10}$	$3.40\cdot10^{-10}$	0	$5.92\cdot10^{-11}$	
1600	$0.59\cdot10^{-5}$	$0.59\cdot10^{-10}$	$2.95\cdot10^{-10}$	0	$5.13\cdot10^{-11}$	
1800	$0.53\cdot10^{-5}$	$0.53\cdot10^{-10}$	$2.65\cdot10^{-10}$	0	$4.61\cdot10^{-11}$	
2000	$0.48\cdot10^{-5}$	$0.48\cdot10^{-10}$	$2.40\cdot10^{-10}$	0	$4.17\cdot10^{-11}$	
2200	$0.41\cdot10^{-5}$	$0.41\cdot10^{-10}$	$2.05\cdot10^{-10}$	$3.60\cdot10^{-14}$	$3.57\cdot10^{-11}$	
2400	$0.39\cdot10^{-5}$	$0.39\cdot10^{-10}$	$1.95\cdot10^{-10}$	$1.30\cdot10^{-12}$	$3.39\cdot10^{-11}$	
2600	$0.36\cdot10^{-5}$	$0.36\cdot10^{-10}$	$1.80\cdot10^{-10}$	$2.70\cdot10^{-11}$	$3.13\cdot10^{-11}$	
2800	$0.34\cdot10^{-5}$	$0.34\cdot10^{-10}$	$1.70\cdot10^{-10}$	$3.60\cdot10^{-10}$	$2.95\cdot10^{-11}$	
3000	$0.32\cdot10^{-5}$	$0.32\cdot10^{-10}$	$1.60\cdot10^{-10}$	$3.20\cdot10^{-9}$	$2.81\cdot10^{-11}$	
3200	$0.29\cdot10^{-5}$	$0.29\cdot10^{-10}$	$1.45\cdot10^{-10}$	$2.29\cdot10^{-8}$	$2.52\cdot10^{-11}$	

4. Выполняют нормировку состава рабочего тела подсистемы аналитической зоны, приняв мольное количество изучаемого элемента за 1 моль. Переводят нормированные мольные содержания исходных составляющих в массовые.

5. Выполняют расчет равновесного состава термодинамической подсистемы аналитической зоны с температурным шагом 100-200 К. Строят по распечаткам зависимости $\lg[n(\mathrm{MeX})] = f(T)$.

6. Рассчитывают для всех температурных точек эффективность атомизации элемента $\beta(\mathrm{Me}) = n(\mathrm{Me})/\sum\mathrm{Me}$ и строят для каждого элемента графические зависимости $\beta(\mathrm{Me}) = f(T)$.

7. Используя зависимости $\beta(\mathrm{Me}) = f(T)$ и $\lg[n(\mathrm{MeX})] = f(T)$ определяют оптимальные температурные условия атомизации элементов и причины снижения β(Me) ниже 100 % (если оно наблюдается).

8. При необходимости предлагают методические условия (модификация матрицы, защитной атмосферы или материала электротермического атомизатора, изменение температурных условий атомизации) для улучшения степени атомизации элементов. Подтверждают это прогнозными результатами ТДМ.

6.4. Дуговой разряд постоянного тока с испарением вещества пробы из кратера или тела электрода

Подобные дуговые разряды, широко используемые в атомно-эмиссионном спектральном анализе, относятся к спектральным источникам с нестационарным поступлением пробы в разряд и характеризуются:

- неопределенностью степени участия в термохимических процессах материала электродов, атмосферы разряда, активных химических добавок;
- множественностью термохимических реакций при испарении пробы, что требует учета возможности образования разнообразных промежуточных конденсированных продуктов, термодинамические данные и функции которых не всегда полностью или точно известны;

- существованием различных температурных зон и градиентов температур в кратере и теле электродов;
- непрерывным изменением состава плазмы дугового разряда и вещества пробы в кратере и на поверхности электрода вследствие испарения в силу открытости термодинамической системы, что ведет к изменению температуры и концентрации электронов в плазме разряда.

Основным методическим приемом, используемым в данном случае для проведения ТДМ, является разбиение термодинамической системы дугового разряда на две последовательные термодинамические подсистемы, адекватные основным этапам термического преобразования вещества пробы со своим характерным исходным содержанием составляющих и собственными температурными границами: процессы в кратере или теле электрода и процессы в плазме разряда (аналитической зоне) [13]. Кроме того, для создания термодинамической модели термохимических процессов в дуговом разряде введен ряд следующих допущений.

1. В расчете равновесного состава термодинамической подсистемы, реализуемой в кратере или на поверхности электрода, можно использовать эффективную температуру, при которой суммарный эффект испарения пробы из различных зон кратера или тела электрода с различной температурой наиболее близко соответствует эксперименту.
2. Различие эффективных температур кратера или тела электрода при различных токах дугового разряда в первом приближении можно не учитывать.
3. Скорость поступления матричных и примесных составляющих конденсированной пробы в плазму дугового разряда в первом приближении, согласно формуле Ленгмюра-Кнудсена, прямо пропорциональна их парциальному давлению при эффективной температуре испарения.
4. В развитии дугового разряда можно выделить достаточно продолжительную стационарную фазу, соответствующую установившемуся режиму поступления матричных составляющих вещества пробы из кратера или с поверхности

электрода в плазму дугового разряда и выходу из нее (стационарный режим массообмена), а также достижению постоянного температурного распределения по электроду. Это определяет равновесную концентрацию составляющих пробы в плазме разряда, ее температуру и концентрацию электронов в ней.

5. Степень диссоциации молекулярных составляющих пробы, попадающих в плазму дугового разряда при обычно реализуемых в аналитической зоне температурах (4000-7000 К), близка к 100 %.

6. Валовое содержание составляющих вещества пробы, попадающих в плазму дугового разряда, не меняется при различной температуре разряда (влияние температуры плазмы на эффективную температуру электродов в первом приближении можно не учитывать), то есть их молярная доля в термодинамической подсистеме аналитической зоны дугового разряда в пересчете на атомарные элементы остается постоянной.

7. Концентрация паров пробы в аналитической зоне не превышает несколько десятков процентов.

8. Основными компонентами аналитической зоны дугового разряда являются составляющие атмосферы (для воздуха при температуре аналитической зоны разряда - N_2, O, N, CO, C).

Алгоритм ТДМ для дугового разряда [13] выглядит следующим образом.

1. Определяют содержание составляющих в испаряемой пробе или электроде (строго согласно экспериментальным или планируемым данным), а молярное соотношение вещество пробы/атмосфера принимают равным единице. Молярное соотношение компонентов воздуха составляет

$N_2 : O_2 : Ar : CO_2 = 78{,}09 : 20{,}95 : 0{,}95 : 0{,}03$.

2. Рассчитывают равновесный состав термодинамической подсистемы электрода при температуре T = 2500 К, предполагаемом давлении и учете возможных в равновесии индивидуальных веществ.

3. Выявляют по распечаткам основные составляющие газовой фазы, поступающие из пробы или электродов, определяют суммарные содержания каждого элемента в пересчете на атомы и переводят эти значения в молярные доли $МД^{2500}$ (Me).

4. Определяют молярные доли элементов в аналитической зоне дугового разряда $МД^{А3}$ (Me) по уравнению:

$$\lg[МД^{А3}\ (\text{Me})] = 0{,}34 + 1{,}59 \cdot \lg[МД^{2500}\ (\text{Me})].$$

5. Рассчитывают суммарное парциальное давление составляющих атмосферы и продуктов сгорания графитовых (или других) электродов в дуговом разряде как разность между внешним давлением и суммарным парциальным давлением продуктов испарения из пробы. Молярную долю не входящих в состав пробы индивидуальных основных составляющих задают, исходя из рассчитанного состава газовой фазы над графитовыми (или другими) электродами, согласно пп.1-4.

6. Оценивают эффективную температуру плазмы дугового разряда согласно составу электродов и зависимости температуры плазмы разряда от ионизационного потенциала элементов [14].

7. Рассчитывают равновесный состав плазмы дугового разряда, исходя из результатов моделирования состава газовой фазы над электродом и оцененной эффективной температуры разряда.

8. Рассчитывают оценку интенсивности выбранной i-той спектральной линии элемента J_i(Me):

$$J_i(\text{Me}) = [n(\text{Me})/Z_T(\text{Me})] \cdot L \cdot g_i \cdot A_i \cdot h\nu_i \cdot \exp(-E_i/kT),$$

где L - оптическая толщина слоя плазмы; g_i - статистический вес i-го уровня; ν_i - частота излучения i-й спектральной линии; E_i - потенциал возбуждения i-й спектральной линии; h - постоянная Планка.

9. Изменяют исходный состав термодинамической системы (п.1), эффективную температуру плазмы разряда или спектральную линию изучаемого элемента

(атомную или ионную) и вновь рассчитывают оценку интенсивности спектральной линии.

10. Сравнивают оценки интенсивностей спектральных линий для различных выбранных параметров состава, характеристик разряда и прогнозируют оптимальные условия анализа, обеспечивающие наиболее низкие пределы обнаружения элемента Me.

6.5. Атомная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Индуктивно связанная плазма позволяет реализовать несколько методов атомной спектрометрии. Разряд индуктивно связанной плазмы создается в специальной плазменной горелке. Горелка представляет собой сборку из трех концентрически расположенных кварцевых трубок, формирующих и разделяющих три потока аргона, которые создают плазменный факел, управляют его позицией, охлаждают горелку, обеспечивают стабильное газовое питание факела и транспортируют анализируемый аэрозоль. Открытый конец горелки, через который выходят газовые потоки, окружен индуктором, соединенным с высокочастотным генератором.

При подаче на индуктор высокочастотного напряжения от данного генератора внутри горелки возникает самоподдерживающийся разряд индуктивно связанной плазмы в виде полого тороидального плазмоида, температура в котором достигает 8000 – 10000 К. Плазмоид потоками аргона частично выдувается из горелки в виде ярко светящегося факела.

Анализируемое вещество обычно в виде аэрозоля подается транспортирующим потоком аргона по центральной трубке горелки, пробивает осевую часть плазмоида и, проходя по образовавшемуся каналу сквозь высокотемпературную зону разряд, быстро нагревается. При этом последовательно осушается мокрый аэрозоль, сухие частички аэрозоля испаряются, молекулы диссоциируют до атомов. Образовавшиеся атомы, получая энергию от быстрых электронов в плазме, переходят в возбужденное

состояние и частично ионизируются. В свою очередь атомные ионы, сталкиваясь с электронами, также возбуждаются. В результате в индуктивно связанной плазме формируется спектр атомной и ионной эмиссии, и создаются атомные ионы, которые можно изучать методом масс-спектрометрии.

6.5.1. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Поступление образующихся ионов в масс-спектрометр осуществляется путем их вакуумной экстракции (засасывания внутрь прибора) через специальный интерфейс: сборку двух направленными остриями в сторону плазмы металлических конусов (сэмплер и скиммер), снабженных небольшими осевыми отверстиями. Движущей силой экстракции является огромная разница давлений между плазмой, находящейся при атмосферном давлении, и полостью спектрометра (высокий вакуум). После интерфейса экстрагированная плазменная струя попадает во входную ионнооптическую систему масс-спектрометра, где происходит очистка ионного потока от электронов, нейтральных частиц и фотонов. Сфокусированные ионной оптикой ионы вводятся в масс-анализатор, где разделяются по определенным соотношениям массы к заряду. Ионы, выходящие из масс-анализатора, регистрируются специальным приемником.

Для квазиравновесной термодинамической модели, описывающей термохимические процессы в аналитической зоне разряда применительно к методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, предложены следующие основные обоснованные допущения [15].

1. Рассматривают только нормальную аналитическую зону на оси разряда индуктивно связанной плазмы, предназначенную для введения термически трансформируемого аэрозоля анализируемой пробы и отбора ионов с помощью интерфейса масс-спектрометра.

2. Аналитическая зона находится в состоянии локального термодинамического равновесия.

3. Компоненты системы по объему этой зоны распределены равномерно.
4. Разряд индуктивно связанной плазмы происходит при атмосферном давлении.
5. Компоненты окружающего воздуха в аналитическую зону не попадают.
6. В этой зоне аэрозоль пробы полностью испаряется.
7. Введение матричных элементов изменяет температуру плазмы незначительно.
8. Степень двукратной ионизации атомов принимается значимой только для элементов с самыми низкими вторыми потенциалами ионизации атомов (щелочноземельные и редкоземельные элементы).

Эта модель обеспечивает вычисление полного химического состава плазмы, попадающей в интерфейс масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Модель учитывает различия в исходном качественном и количественном составе термодинамических систем, реализуемых в индуктивно связанной плазме: любые типы и расходы транспортирующего газа, растворителя, матричных, определяемых и сопутствующих элементов анализируемых образцов.

При выполнении расчетов необходимо задать два термодинамических параметра, определяющих условия равновесия. Для моделирования процессов в индуктивно связанной плазме в качестве этих параметров целесообразно использовать температуру и давление. Расчет равновесного состава проводят для давления 1 атм, поскольку индуктивно связанная плазма реализуется при атмосферном давлении. Температуру в расчетах задают согласно экспериментально определенным значениям температуры плазмы по собственным измерениям (оценкам) или по литературным данным. Если такие данные отсутствуют, то расчет проводится для диапазона 5000÷8000 К с постоянным дискретным шагом (например, 500 К).

Исходный химический состав термодинамической системы задают согласно используемым или предполагаемым в использовании экспериментальным условиям. Он включает в себя обязательно пробонесущий газ (аргон или какой-либо другой), а также компоненты, входящие в состав анализируемой пробы: вода (если анализируемый раствор – водный) или органический растворитель, определяемый элемент, матричные составляющие (катионные и анионные), включая присутствие кислот.

Исходный количественный состав термодинамической системы обычно задают численно равным массовым скоростям поступления всех рассматриваемых индивидуальных компонентов в плазму разряда (г/мин). Согласно предложенной модели, в расчетах учитывается только расход пробонесущего (центрального) потока газа. При задании массовой скорости поступления компонентов пробы в виде аэрозоля раствора (вода или другой растворитель, аналит, матричные катионы, кислота) необходимо обязательно учитывать эффективность распылительной системы, которая может быть определена экспериментально, найдена по конкретным литературным данным или оценена приблизительно, исходя из известных характеристик распылителей и распылительных систем.

Например, при моделировании матричного влияния катионного состава пробы допускается использование усредненных приближенных значений эффективности распыления, которая для пневматического распылителя составляет 2 %, для ультразвукового – 10 %. Если используется ультразвуковой распылитель с десольвататором, то необходимо учитывать также степень десольватации аэрозоля, которая составляет обычно ~80 %.

Экспериментальные значения нагрузки плазмы аэрозолем необходимо обязательно учитывать при моделировании влияний кислотного состава пробы или при использовании органических растворителей, так как именно в этих случаях изменение эффективности подачи пробы будет определять состав плазмы.

Пример 6.4

Заданы следующие исходные операционные параметры плазмы:

– плазмообразующий поток аргона составляет 19 л/мин;

– пробоподающий (центральный) поток аргона $V_{Ar}^{ц} = 1{,}3$ л/мин;

– скорость подачи раствора $V_{р\text{-}ра} = 2{,}1$ мл/мин;

– используется поперечно-потоковый пневматический распылитель с эффективностью $\eta = 3{,}5$ %;

– потребляемая мощность разряда $W = 0{,}8 \div 1{,}9$ кВт;

– состав пробы: солянокислый (концентрация соляной кислоты $C_{HCl} = 0{,}05$ моль/л) водный раствор с концентрацией лантана $C_{La} = 50$ мкг/мл;

Необходимо рассчитать концентрации атомов и ионов лантана в аналитической зоне плазмы разряда при указанных операционных условиях анализа.

Решение примера 6.4

Первоначально нужно определить исходный химический состав системы, численно равный массовой скорости поступления Q (г/мин) компонентов плазмы, и составить список директив для расчета.

Скорость подачи аргона в центральный поток плазмы:

$Q_{Ar} = (V_{Ar}^{ц} \cdot M_{Ar})/V_m = 1{,}3$ (л/мин) $\cdot$ 40 (г/моль) / 22,4 (л/моль) = 2,32 г/мин.

Скорость подачи водяного аэрозоля в плазменный разряд:

$Q_{H_2O} = V_{р\text{-}ра} \cdot \rho_{р\text{-}ра} \cdot \eta = 2{,}1$ (мл/мин) $\cdot$ 1 (г/мл) $\cdot$ 0,035 = 0,074 г/мин.

Скорость введения кислоты, имеющейся в анализируемом водном растворе, в плазменный разряд:

$Q_{HCl} = C_{HCl} \cdot M_{HCl} \cdot V_{р\text{-}ра} \cdot \eta = 0{,}05$ (моль/л) $\cdot$ 36,5 (г/моль) $\cdot$ $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ (л/мин) $\cdot$ 0,035 = 0,00013 г/мин.

Скорость введения аналита в плазменный разряд:

$Q_{La} = C_{La} \cdot V_{р\text{-}ра} \cdot \eta = 50 \cdot 10^{-6}$ (г/мл) $\cdot$ 2,1 (мл/мин) $\cdot$ 0,035 = $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ г/мин.

Здесь M_{Ar} *и* M_{HCl} - молярная масса аргона и HCl, соответственно; V_m = 22,4 л – молярный объем газа; $\rho_{р\text{-}ра}$ – плотность раствора.

Плазмообразующий поток аргона в расчетах не учитывается, так как, согласно принятым допущениям, рассматривается только пробоподающий поток аргона. Большие вариации мощности плазменного разряда соответствует значительному изменению температуры в аналитической зоне плазмы. Принимаем решение рассматривать диапазон возможных температур в аналитической зоне от 5000 до 8000 К с постоянным шагом 500 К. Лантан имеет низкое значение второго потенциала ионизации атомов, но термодинамические данные по La^{2+} в базе данных ИВТАНТЕРМО отсутствуют. Поэтому набор этих данных необходимо ввести из [16] дополнительно с использованием директивы **Incomp**.

Тогда список директив для расчета и исходный химический состав термодинамической системы будет следующим:

<Inte<Prte<Prfull<Ion<Prc<Step<Incomp>

p = 1,T = 5000,500,8000,

(2.32%Ar),(0.074%H2O),(0.00013%H1Cl),(0.0000037%La);

+2*La,2500,12000,45.823,0,0,0,19.929,-7.323,0,486400;

end

Использование вышеуказанных модельных представлений в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет [15]:

- определять степень однократной и двукратной ионизации атомов элементов при любом составе плазмы;
- объяснять и прогнозировать матричные неспектральные влияния;
- оценивать относительную чувствительность определения различных элементов;
- изучать и прогнозировать влияние температуры в аналитической зоне разряда и молярного соотношения растворитель/рабочий газ на аналитический сигнал ионов элементов;

- подбирать подходящие элементы для внутреннего стандарта;
- оценивать возможность применения отрицательных атомных ионов для аналитических определений;
- улучшать метрологические характеристики полуколичественных масс-спектрометрических определений и др.

6.5.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой также была разработана квазиравновесная модель термохимических процессов в плазме разряда, базирующаяся на предыдущей модели (раздел 6.5.1), в которую дополнительно были введены следующие допущения [16].

1. Плазма осесимметрична.
2. Плазма оптически тонка.
3. Степень испарения аэрозоля пробы в рассматриваемой аналитической зоне при высокой концентрации матричных элементов может быть не полной.

Данная модель, развитая для плазмы радиального и аксиального наблюдения, позволяет:

- определять концентрации атомов и ионов элементов при любом исходном составе плазмы (т.е. любом составе пробы) и рассчитывать интенсивности соответствующих спектральных линий;
- изучать влияние температуры плазмы на интенсивность спектральных линий!
- объяснять и прогнозировать матричные неспектральные влияния;
- оценивать относительную чувствительность определения различных элементов;
- подбирать подходящие элементы для внутреннего стандарта и их спектральные линии;
- определять значения показателя «жесткости» плазмы;
- улучшать метрологические характеристики атомно-эмиссионных спектрометрических определений и др.

Особенности использования ТДМ применительно к методу атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подробно изложены в учебном пособии [16].

7. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1**. Ватолин, Н.А.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов ; М. : Металлургия, 1994. 352 с.

2. **Моисеев, Г.К.** Термодинамическое моделирование в неорганических системах / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. Челябинск ; Изд-во Южно-Уральского государственного университета, 1999. 256 с.

3. **Алемасов, В.Е.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1. Методы расчета / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин и др. ; М. : Изд-во АН СССР, 1971. 266 с.

4. HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Outokumpy research, Finland, 1993.

5. **Гурвич, Л.В.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ : Справочное издание: В 4 томах / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. ; М. : Наука, 1982.

6. **Пупышев, А.А.** Атомизация элементов в пламени ацетилен - оксид азота (I) : Ж. аналитической химии / А.А. Пупышев, В.Н. Музгин, Н.И. Москаленко и др. ; 1990, Т. 45, № 12. С. 2389-2399.

7. **Пупышев, А.А.** Термодинамическое моделирование атомизации элементов в пламенах ацетилен - воздух, ацетилен - оксид азота (I), пропан (бутан) - оксид азота (I) и метилацетилен – воздух : Ж. аналитической химии / А.А. Пупышев, В.Н. Музгин, Н.Л. Васильева и др. ; 1992. Т. 47, № 8. С. 1278-1292.

8. **Карапетьянц, М.Х.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц ; М. : Химия, 1968. 470 с.

9. **Пупышев, А.А.** Термодинамическое моделирование методических условий определения кислорода в сверхпроводящих оксидах способом восстановительного плавления в токе инертного газа / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков, И.Г. Салимова ; Екатеринбург : РИО ИХТТ УрО РАН, 1991. С. 170-184.

10. **Пупышев, А.А.** Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии : Ж. аналитической химии / А.А. Пупышев, В.Н. Музгин ; 1993. Т. 48, № 5. С. 774-794.

11. **Пупышев, А.А.** Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии : Украинский химический журнал ; 2005. Т. 71. № 9-10. С. 17-25.

12. **Пупышев, А.А.** Температурная зависимость эффективности атомизации элементов в графитовой печи : Ж. аналитической химии / А.А. Пупышев, Н.Л. Васильева, Н.Г. Каленникова и др. ; 1994. Т.49, № 10. С. 1083-1091.

13. **Пупышев, А.А.** Термодинамическое моделирование термохимических процессов в дуговом разряде с испарением вещества пробы из электрода : Ж. аналитической химии / А.А. Пупышев, Н.Л. Васильева, В.Н. Музгин ; 1997. Т. 52, № 6. С. 615-628.

14. **Русанов, А.К.** Основы количественного спектрального анализа руд и минералов / А.К. Русанов ; М. : Недра, 1978. 400 с.

15. **Пупышев, А.А.** Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков ; Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 276 с.

16. **Пупышев, А.А.** Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова ; Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 75 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 2
1. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС АСТРА.4 4
2. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ КОМПЛЕКСОМ АСТРА.4 9
2.1. Вызов программного комплекса и его настройка перед проведением расчетов 9
2.2. Подготовка входных данных 11
2.3. Правила составления входных данных 12
2.3.1. Директивы к расчету 13
2.3.2. Исходная информация к расчету 17
2.3.2.1. Термодинамические параметры, определяющие равновесное состояние системы 17
2.3.2.2. Содержание химических элементов в исследуемой системе 18
2.3.2.3. Правила записи химических формул индивидуальных веществ 21
2.3.2.4. Исключение индивидуальных веществ из расчета 23
2.3.2.5. Фиксация концентраций индивидуальных веществ 23
2.3.2.6. Описание конденсированных растворов 24
2.3.3. Выбор индивидуальных веществ и их свойств для включения в расчет равновесия 25
2.3.3.1. База данных свойств индивидуальных веществ 25
2.3.3.2. Расширение базы данных к конкретному расчету 26
2.4. Выходные данные 27
2.4.1. Вывод информации на экран дисплея 27
2.4.2. Вывод информации в дисковый файл 28
2.4.3. Вывод информации на печатающее устройство 29
3. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС HSC CHEMISTRY 29
4. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ КОМПЛЕКСОМ HSC CHEMISTRY 31
4.1. Установка печати 32
4.2. Расчет равновесия 33
4.2.1. Создание и редактирование исходного файла 34
4.2.2. Редактирование таблицы расчета равновесия 37

4.2.3. Программа GIBBS 40
4.3. Построение диаграмм 42
4.4. Представление расчетных данных в табулированном виде 45
5. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 47
5.1. Этапы термодинамического моделирования 47
5.1.1. Постановка задачи исследования 47
5.1.2. Выяснение всех возможных форм существования веществ в системе, определение термодинамических функций компонентов системы и введение в банк свойств 48
5.1.3. Конкретизация задачи термодинамического моделирования 49
5.1.4. Выбор оптимальной методики термодинамического моделирования 49
5.1.5. Составление директивных указаний (команд) для решения задач на ЭВМ 49
5.1.6. Выполнение расчетов 50
5.1.7. Расшифровка и обработка распечаток ЭВМ. Получение результата 50
5.1.8. Анализ достоверности результатов моделирования 50
5.2. Методические рекомендации по проведению термодинамического моделирования 51
6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИЛОЖЕНИИ К ЗАДАЧАМ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ 53
6.1. Процессы в пламенах 53
6.2. Термическое разложение конденсированных веществ и их смесей 62
6.3. Термохимические процессы при электротермической атомизации элементов в графитовой печи 63
6.3.1. Стадия пиролиза 64
6.3.2. Стадия атомизации 67
6.4. Дуговой разряд постоянного тока с испарением вещества пробы из кратера или тела электрода 70
6.5. Атомная-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 74
6.5.1. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 75
6.5.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 80
7. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 81

Учебное электронное текстовое издание

Пупышев Александр Алексеевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕКИХ ПРОЦЕССОВ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ

Редактор *Л.Д. Селедкова*
Компьютерная верстка: *А.Ю. Одинцова*

Рекомендовано РИС ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
Разрешен к публикации 16.01.07
Электронный формат – PDF
Формат 60x90 1/8

Издательство ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: sh@uchdep.ustu.ru

Информационный портал
ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
http://www.ustu.ru